

云南省部分地区食用菌重金属含量的分析及评价

张玉洁^{1,2}, 胡国海^{1,2}, 李洪超³

(1. 文山学院 生化系, 云南 文山 663000; 2. 文山州生物资源开发研究中心, 云南 文山 663000; 3. 麻栗坡县董干镇麻栗堡小学, 云南 麻栗坡 663609)

摘要:对云南文山和保山市售 13 种鲜食用菌样品中的铅、镉、砷、汞、铜的含量进行了检测, 并结合国家卫生质量标准(GB 7096-2003)及《绿色食品-食用菌》NY/T 749-2003, 对被测食用菌中的重金属含量进行安全评价。结果表明: 产自文山和昆明的被检食用菌样品中 As、Cd、Pd 的含量严重超出国家卫生限量标准, 产自保山的食用菌重金属 Cd 含量严重超标, As、Pd 在部分样品中也超标。该研究对云南省食用菌生产市场安全性质量控制提出了警示。

关键词:食用菌; 砷(As); 汞(Hg); 镉(Cd); 铅(Pb); 铜(Cu); 测定

中图分类号: S 646 文献标识码: A 文章编号: 1001-0009(2011)20-0171-04

食用菌作为珍贵的副食品在我国至少已有二千多年历史, 除食用价值外还具有较高的药用保健价值。研究表明食用菌富集金属离子的能力很强, 远远超过绿色植物, 甚至也可能高于动物性食品^[1]。多年来, 对食用菌富集金属离子的研究主要集中在富集铁、钴、镁、钾、硒等营养元素的研究^[2], 对其富集重金属等有毒元素的研究较少。重金属离子不能被微生物降解, 只可在生物体内富集和积累, 并可随食物链转移, 超过微量限度即对细胞产生毒害, 如使细胞蛋白质变性沉淀、酶活性降低, 细胞和器官损伤。人体内一旦积累一定量的重金属, 将会引发癌症发病率上升、儿童智力低下和肝炎等多种疾病。因此, 开展食用菌重金属污染状况的调查并对其安全进行评价具有非常重要的现实意义。

近年来, 北京、福建、重庆等省市对市场销售的主要食用菌进行了重金属污染调查与评价, 结果表明, 不少地区食用菌重金属含量超标。由于云南省特别是文山州矿产资源丰富, 全州境内有矿床(点)816 处, 其中: 大型矿床 17 个(包含伴生矿产), 中型矿床 37 个。矿藏有锡、锑、钨、铜、铅、锌、镍、钴、铝土、金、银、汞、铋、锰、铁、钛、铬、铍、锆、钼、镉、硒、碲、铀、钒、铌、钽、铈、镧、钼、钨、铂、水晶、冰洲石、云母、石棉、磷、硫、砷、石膏、滑石、石英岩、大理岩、芒硝、明矾、沸石、膨润土、重晶石、玛瑙、花岗岩、石榴子石等 4 类 58 种, 其中不乏有毒元素。铅、锌矿主要分布在文山、马关、广南、麻栗坡、砚山、丘北 6 县, 砷、锡多金属矿分布于位于文山县老回龙乡, 钨铜矿分布于文山县腰店^[3]; 云南省保山市已探明的主要矿产资源有铁、钛、铅、锌、锡、铜、镉、铍、硅藻土、硅灰石、硅石、高岭土、大理石等 28 种^[4]; 昆明

市已开发利用矿产 42 种, 占已发现矿种数的 70%, 其中主要有铜、铁、铅、锌等^[5]。矿产开发和冶炼必然会造呈不同程度的水土污染。食用菌生产尽管可以利用植物材料作为原料, 但在生产的过程中仍然离不开水、土的供应。水土资源的污染成为影响食用菌生产安全性的潜在威胁。该研究采用随机取样的方法, 对文山和宝山市场销售的鲜食用菌重金属含量进行调查, 并结合国家卫生质量标准^[6]及《绿色食品-食用菌》^[7]对其安全性进行评价。

1 材料与与方法

1.1 试验材料

保山市市场购买的鲜样食用菌: 黄金针菇、香菇、茶树菇、平菇、木耳干样(产地昆明); 文山市场购买的鲜样食用菌: 黄金针菇(昆明)、白金针菇(昆明)、香菇、灵芝、平菇、茶树菇(产自福建)、姬菇(昆明)、杏鲍菇(福建), 购自文山两大农贸市场和周围乡镇。连续 1 个月内每隔 3 d 收集每种样品少量, 用去离子水冲洗干净, 并置于清洗过的干净纱布上晒干备用。

砷(As)、汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)的标准品为商品来源; 硝酸、高氯酸、盐酸、氢氧化钾、硼氢化钾为分析纯; 磷酸二氢铵、硫脲、抗坏血酸、草酸、铁氰化钾均为分析纯, 原子吸收分光光度计 WFX-120(北京瑞利分析仪器公司)、双道原子荧光光度计(北京吉大小天鹅仪器有限公司); CP225D 型电子天平; Millipore-milli-Q 纯水仪、三角瓶、试验器材均用经过稀释的硝酸溶液浸泡洗涤。

1.2 试验方法

样品经充分洗涤、去离子水漂洗、剪切、烘干, 来源于同一产地不同市场的同类型食用菌分别混合粉碎, 然后精密称取经粉碎的干样品 2 g(每样品 3 次重复), 于 50 mL 锥形瓶中, 加入混合酸(硝酸: 高氯酸=4:1) 30 mL, 插入小三角漏斗, 摇匀后放置过夜。次日置于电热板上加热消化, 温度控制在 200℃左右, 保持微沸

第一作者简介: 张玉洁(1973-), 女, 博士, 副教授, 现主要从事真菌菌学研究工作。

收稿日期: 2011-07-26

状态直至溶液变为淡黄色或无色,加入 40 mL 高纯水排酸。待锥形瓶中液体还有 1~2 mL 时,取下冷却。然后平均分为 2 份。其中,用于测定 Pb、Cd 和 Cu 的 1 份用 0.5 mol/L 硝酸洗涤并转移至 25 mL 容量瓶,定容;用于测定 Hg 和 As 的 1 份,在 50 mL 容量瓶中加入 50 g/L 硫脲与 50 g/L 抗坏血酸的混合溶液 2.5 mL 和稀释 2 倍的浓盐酸 2.5 mL,摇匀,用稀释 20 倍的浓盐酸洗涤样品并转移至容量瓶定容至刻度。用原子吸收分光光度法分别测 Cu、Cd 和 Pb 的含量,用双道原子荧光光度计方法分别测 Hg 和 As 的含量。2 个空白与样品消化相同条件操作处理做对照,每个样品重复测定 3 次,取其平均数^[5]。

2 结果与分析

2.1 不同食用菌的各种重金属含量

将测定数据进行统计,结果见表 1。食用菌重金属安全性评价标准采用国家食用菌卫生限量标准(GB 7096-2003);鲜食用菌含 Hg 量 $\leq 0.2 \mu\text{g/g DW}$,Pb $\leq 2 \mu\text{g/g DW}$,As $\leq 1 \mu\text{g/g DW}$ ^[3]。Cd 和 Cu 暂无食用菌卫生限量标准,该试验采用蔬菜卫生限量标准(GB/T 14962):Cd $\leq 0.5 \mu\text{g/g}$,蔬菜中 Cu 限量卫生标准为(GB15199-94): $\leq 10 \mu\text{g/g}$ ^[4]。

表 1 不同食用菌的各种重金属含量 $\mu\text{g/g}$

样品	As	Pb	Cd	Hg	Cu
木耳(昆明)	1.41	9.64	0.55	未检出	0.02
姬菇(昆明)	9.09	9.64	0.55	未检出	0.08
白金针菇(昆明)	0.81	4.74	2.82	未检出	0.03
黄金针菇(昆明)	0.90	1.03	2.91	未检出	0.01
黄金针菇(保山)	0.78	未检出	1.69	未检出	0.11
平菇(文山)	2.49	0.58	9.49	未检出	0.03
平菇(保山)	2.04	未测出	7.30	未检出	0.18
香菇(文山)	0.78	未检出	7.09	未检出	0.73
香菇(保山)	0.99	3.59	5.51	未检出	1.06
茶树菇(保山)	0.33	1.21	5.80	未检出	0.09
茶树菇(福建)	0.78	3.78	3.1848	未检出	0.11
杏鲍菇(福建)	1.08	2.35	3.44	未检出	0.08
灵芝(文山)	1.23	未检出	6.35	未检出	0.05

注:其中各数据为 3 次重复样本的平均值。

与以上标准相比,被测食用菌中 Pb、Hg、As、Cd、Cu 的含量如下:

木耳(昆明)中 As 的含量为国家标准的 141%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 110%,稍微高出国家标准;Pb 的含量为国家标准的 482%,远远高出国家标准;Cu 的含量微小,为 NY/T 749-2003 的 0.2%;未检出 Hg 的含量。

姬菇(昆明)中 As 的含量为国家标准的 909%,高出国家标准 9 倍;Pb 的含量为国家标准的 482%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 110%;Cu 含量为 NY/T 749-2003 的 0.8%;未检出 Hg 的含量。

白金针菇(昆明)中 As 的含量为国家标准的 81%;Pb 的含量为国家标准的 237%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 564%;Cu 的含量为国家标准的 0.3%;未检出 Hg 的含量。

黄金针菇(昆明)中 As 的含量为国家标准的 90%,Pb 的含量为国家标准的 65%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 582%;Cu 的含量为国家标准的 0.1%;未检出 Hg 的含量。

黄金针菇(保山)中 As 的含量为国家标准的 78%;没有检测出 Pb 的含量;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 338%;Cu 的含量为国家标准的 1.1%;未检出 Hg 的含量。

平菇(文山)中 As 的含量为国家标准的 249%;Pb 的含量为国家标准的 29%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 898%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 0.3%;未检出 Hg 的含量。

平菇(保山)中 As 的含量为国家标准的 204%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 460%;远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 1.8%;未检出 Pb 和 Hg 的含量。

香菇(文山)中 As 的含量为国家标准的 78%,Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 418%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 7.3%;未检出 Pb、Hg 的含量。

香菇(保山)中 As 的含量为国家标准的 99%;Pb 的含量为国家标准的 179.5%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 102%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 10.6%;未检出 Hg 的含量。

茶树菇(保山)中 As 的含量为国家标准的 33%;Pb 的含量为国家标准的 60.5%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 160%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 0.9%;未检出 Hg 的含量。

茶树菇(福建)中 As 的含量为国家标准的 78%;Pb 的含量为国家标准的 189%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 636%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 1.1%;未检出 Hg 的含量。

杏鲍菇(福建)中 As 的含量为国家标准的 108%;Pb 的含量为国家标准的 117.5%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 688%,远远高出国家标准;Cu 的含量为国家标准的 0.8%;未检出 Hg 的含量。

灵芝中 As 的含量为国家标准的 123%;Cd 含量为 NY/T 749-2003 的 1 270%,远远高出国家标准,值得关注,Cu 的含量为国家标准的 0.5%;未检出 Pb 和 Hg 的含量。

2.2 不同地区食用菌中不同重金属的含量

产自文山的食用菌:As 的平均含量为 1.272 $\mu\text{g/g}$ 、Pb 的平均含量为 1.3417 $\mu\text{g/g}$ 、Cd 的平均含量为 5.9106 $\mu\text{g/g}$ 、Cu 的平均含量为 0.27 $\mu\text{g/g}$ 。As 平均含量为国标的 134.17%,Pb 平均含量为国标的 67.08%,Cd 平均含量为国标的 1 182.12%;Cu 平均含量为国标的 2.7%。Pb 和 Cu 的含量低于国标,As 和 Cd 都超出了国标范围,特别是 Cd 的含量超出国标 10 倍。说明 As 和 Cd 在整个文山地区食用菌生产过程中存在安全隐患。

来源于昆明的食用菌:As的平均含量为3.0525 $\mu\text{g/g}$,Pb的平均含量为5.514 $\mu\text{g/g}$,Cd的平均含量为3.3252 $\mu\text{g/g}$,Cu含量为0.05 $\mu\text{g/g}$;其中Cu平均含量为国标的0.5%远远低于国标,As平均含量为国标的332.52%,Pb平均含量为国标的275.7%,Cd平均含量为国标的665.04%,3种重金属的含量都超出了国家规定标准,存在安全问题。

而对于保山市场的食用菌来说:As的平均含量为1.035 $\mu\text{g/g}$,Pb的平均含量为1.1980 $\mu\text{g/g}$,Cd的平均含量为5.0768 $\mu\text{g/g}$,Cu的含量为0.36 $\mu\text{g/g}$;其中Cu平均含量为国标的3.6%,远远低于国标含量,远远低于国家标准,Pb平均含量为国标的59.9%,低于国标;As平均含量为国标的103.5%,Cd平均含量为国标的1015.36%,此2种元素都超出了国标范围,其中Cd超出国家标准的10倍多。保山地区此2种元素对食用菌生产存在安全隐患。

2.2 同一产地同一种重金属在不同食用菌中含量

文山市场被检食用菌中As的含量顺序为:平菇>灵芝>杏鲍菇>茶树菇=香菇,其中香菇和茶树菇的含量低于国标含量;Pb的含量顺序为:茶树菇>杏鲍菇>平菇>香菇=灵芝,其中,茶树菇和杏鲍菇超出了国标含量,灵芝和香菇没有检测出Pb的含量;Cd在所有地区,所有食用菌中的含量都远远超出国家标准,似乎食用菌对Cd具有较强的富集能力,其顺序为:平菇>香菇>灵芝>杏鲍菇>茶树菇>白金针菇>黄金针菇。Cu和Hg在每种食用菌中的含量都甚微,推测,这些食用菌菌丝对Cu和Hg不具有吸收富集的能力。

来源于昆明的食用菌中姬菇As含量超出最多,超出了9倍,木耳则超出了41%,其含量顺序为:姬菇>木耳>黄金针菇>白金针菇;木耳的Pb含量超出国标含量的3.8倍,姬菇则超出国标2.3倍,白金针菇超出了国标含量的1.4倍,其含量顺序为:木耳>姬菇>白金针菇>黄金针菇;Cd的含量都超出了国标含量其顺序为:姬菇>白金针菇>黄金针菇>木耳。

保山当地所产食用菌中只有平菇的As含量超出了国标1倍,其余都低于国标含量,其含量顺序为:平菇>香菇>黄金针菇>茶树菇;Pb含量只有香菇超出了1.3倍,茶树菇中Pb的含量低于国标含量,黄金针菇和平菇中含量很低,以致未检出;平菇中Cd含量最高,超出国标含量13倍,其余所有食用菌中Cd含量也均超标。顺序为:平菇>茶树菇>香菇>黄金针菇。

同一种食用菌来自不同的产地其重金属含量有所不同,间接显示不同地区水土污染状况有所不同。而不同地区污染情况又跟当地的矿产资源开发及工农业污染状况又有一定的关系。产自保山的平菇和产自文山的平菇所富集的重金属含量存在较大差异,特别是二者的Pb含量差异最大,保山的平菇未检测出Pb的含量,而文山平菇检测出0.5814 $\mu\text{g/g}$,保山的香菇和文山的香菇所含的重金属含量中Pb和Cu的差别较

大,文山香菇Pb和Cu的含量很低,但在保山的香菇Pb含量超标近2倍,Cu含量也远远高于文山香菇;保山茶树菇和福建的茶树菇重金属含量也有所不同,保山的茶树菇Cu的含量是福建茶树菇Cu含量的10倍。

3 结论与讨论

保山和文山市售鲜食用菌的平均含量Cd>Pb>As>Cu。其中,Cd含量几乎在全部样品中大大超过国家标准,只有昆明木耳和姬菇含量较少,仍略有超标;As含量除宝山茶树菇低于国家标准外,其余全部超标,其中产自昆明和文山地区食用菌As超标最为突出;Pb含量以昆明木耳和姬菇最高,超标9倍,宝山的香菇和茶树菇以及福建的杏鲍菇和茶树菇超标3~4倍,文山食用菌Pb含量反而比较低。总的来看,绝大部分食用菌样品不符合国家质量标准,重金属总量远远超标。不同重金属类型在不同地区食用菌中的含量和超标程度有所差异,可能跟不同地区环境中污染类型和污染程度不同有关。但整个食用菌市场安全性值得关注。

食用菌品种不同,其重金属的含量差异也很大,被测样品中,5种重金属的总含量最高的为昆明的姬菇,最低的为保山的黄金针菇,总的顺序为姬菇(昆明)>平菇(文山)>平菇(保山)>木耳(昆明)>香菇(保山)>香菇(文山)>茶树菇(保山)>茶树菇(福建)>杏鲍菇(福建)>灵芝(文山)白金针菇(昆明)>黄金针菇(昆明)>黄金针菇(保山)。姬菇和平菇对重金属元素的富集作用比较强,特别是平菇对As和Cd富集能力比较强,毒性比较大;金针菇似乎对重金属元素的富集作用比较弱,食用安全性好。

建议,食用菌生产的栽培地址应远离污染源、远离市区和高速公路,严格控制栽培料和覆土中的重金属含量,勿使用有毒有害金属离子的水源和覆土,提高食用菌市场安全性,以免通过食物链对人类健康造成危害。

参考文献

- [1] 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]. 真菌学报,1991,10(4):301-311.
- [2] 陆利霞,沈爱光. 食用菌富集微量元素的研究与展望[J]. 中国食用菌,1999,18(4):10-12.
- [3] 曾桂忠. 文山州矿产开发利用现状和策略分析[J]. 文山学院学报,2010,23(2):129-132.
- [4] 范应胜,鲁存珍. 对保山市有色金属产业发展调查的政策建议[J]. 时代金融,2011(5):15-17.
- [5] 黎林根. 云南省矿产资源现状与立法及对策初探[J]. 昆明理工大学学报,2004,10(2):650.
- [6] GB7096-2003. 国家食用菌卫生限量标准[S].
- [7] NY/T749-2003.《绿色食品-食用菌》[S].
- [8] 陈黎,刘俊,张璐,等. 四川地区食用菌中7种重金属含量测定及污染评价[J]. 食品科学,2009,11(8):239-242.
- [9] 史琦云,邵威平. 八种食用菌营养成分的测定与分析[J]. 甘肃农业大学学报,2003,38(3):336-339.
- [10] 梁成彪,杨林. 2008年欧盟RASFF通报中国食品安全问题中重金属污染问题分析[J]. 标准科学,2009(3):93-96.
- [11] 贾彦. 北京市食用菌重金属含量与风险评价[D]. 北京:中国农业大学,2007.

广西乐业魔芋资源的调查研究

苏仕林, 贾桂康, 马 博

(百色学院 化学与生命科学系, 广西 百色 533000)

摘 要:对广西乐业县魔芋资源进行了调查。结果表明:该区域内共有 6 个亚种,呈现分布广泛、相对集中的特点,数量较多,开发潜力大。最后针对该地区提出了一些魔芋资源的保护措施。

关键词:魔芋;乐业;调查

中图分类号:S 567.23⁺9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)20-0174-03

魔芋 (*Amorphophallus konjac*) 为天南星科 (Aaceae) 魔芋属 (*Amorphophallus* Blume) 多年生药食兼用草本植物, 又名蒟蒻, 俗称铁芋、星芋及鬼芋等。其味辛、性寒, 有解毒、消肿化痰、散积等多种功能, 能够治疗疟疾、烫伤及毒蛇咬伤等病症。另外, 它营养丰富, 低脂肪、低热量和高纤维, 具有减肥、补钙、清胃及降压抗癌等保健功能^[1-2]。魔芋对生长环境有比较特殊的要求, 一般生长在海拔 250~2 500 m 山间, 魔芋主要分布在东南亚和非洲等地, 而在我国南方各省均有分布, 特别是在云贵高原、四川盆地及滇南等地野生魔芋资源丰富^[3]。乐业县位于云贵高原东缘, 桂西盆

地西侧, 地形复杂, 是野生魔芋资源的重要分布区域, 故对该地区的魔芋资源进行了调查, 并为其可持续发展提出了建议。

1 调查范围及地点

乐业县位于中国西南部广西壮族自治区西北部, 云贵高原东南麓; 以大石围天坑为首的天坑群就位于乐业县的中部。该地区属于中亚热带季风气候; 干湿季节分明, 雨量充沛。大石围天坑群天坑集中分布区年平均气温 16.6℃, 降水量 1 400 mm。大石围天坑群是目前世界上发现的天坑群中数量最多、分布密度最大的天坑群, 发育在岩溶峰丛地貌区域内, 百朗地下河系从南至北贯穿其中。该区共有红壤、黄壤、石灰(岩)土、冲(洪)积土、水稻土五类土壤, 岩溶石山区主要分布棕色石灰土。天坑群区域内植物区系属滇、黔、桂植物的核心组成部分, 其区系成分实质上是古热带和泛北极区以及泛北极区内中国-喜马拉雅(SH)和中国-日本(SJ)2 个森林植物亚区区系成分的交汇点。这种独

第一作者简介: 苏仕林(1962-), 男, 广西博白人, 本科, 副教授, 现主要从事生物多样性和自然资源开发利用等研究工作。

基金项目: 广西教育厅科研资助项目(201010LX500, 201012MS190); 广西大学科研资助项目(GBK2010001)。

收稿日期: 2011-07-26

[12] 黎勇, 黄建国, 袁玲. 重庆市主要食用菌的重金属含量及评价[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2006, 28(2): 231-235.

[13] 寇冬梅, 陈玉成, 张进忠. 食用菌富集重金属特征及污染评价[J]. 江苏农业科学, 2007(5): 229-231.

Analysis and Assessment of Heavy Metal Pollution in Fresh Edible Mushrooms Collected from Several Aereas in Yunnan Province

ZHANG Yu-jie^{1,2}, HU Guo-hai^{1,2}, LI Hong-chao³

(1. Department of Bio-chemistry, Wenshan University, Wenshan, Yunnan 663000; 2. Center for Conservation and Utilization of Bio-Resources of Wenshan, Wenshan, Yunnan 663000; 3. Elementary School of Malibao Village, Malipo, Yunnan 663609)

Abstract: The content of 5 heavy metals (As, Hg, Cd, Pd, Cu) in 13 kinds of edible mushrooms, collected from Wenshan and Baoshan markets were detected respectively. Safety assessment was done in reference to the national health quality standards (GB 7096-2003) and green food-edible mushrooms (NY/T 749-2003). The results showed that Cd, As and Pd concentrations in mushrooms produced in Wenshan and Kunming and Cd concentrations produced in Baoshan exceeded the national standard of China badly. Pd and As concentration in partial samples collected from Baoshan overrun the regulated criteria. The results put forward warning to safety control of mushroom production in Yunnan province.

Key words: adible mushroom; As; Hg; Cd; Pd; Cu; analysis