

食用菌中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的含量测定及其富集规律的研究

季旭颖, 江洁*

(大连民族学院生命科学学院, 辽宁大连 116600)

摘要:调查了大连市市售的9种鲜食食用菌中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量,并对其进行重金属污染状况和健康风险进行了评价。研究了 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量与食用菌菌丝体中富集量的相关性。利用积累函数的反函数推导出了食用菌生长环境中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大安全限值。结果表明,大连市市售鲜食杏鲍菇、真姬菇和滑菇水分含量在91.0%以上;市售的食用菌中 Pb^{2+} 检出率是100%,平均含量为0.2819mg/kg; Cd^{2+} 在食用菌中未检出。低浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 能够促进食用菌菌丝体的生长,高浓度的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 对食用菌生长产生抑制作用;随着 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量升高,累积速率逐渐变小。

关键词:食用菌,铅,镉,风险评价,富集规律

Study on edible fungi in the determination of the content of Pb^{2+} and Cd^{2+} and the enrichment regularity

Ji Xu-ying, GANG Jie*

(College of Life Sciences, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

Abstract: The market survey about content of Pb^{2+} and Cd^{2+} in nine common edible mushrooms in Dalian was carried out, and the correlation of Pb^{2+} and Cd^{2+} content in the medium and the accumulation of mushroom mycelium was analyzed. Results showed that the moisture content of the fresh edible mushrooms *Pleurotus eryngii*, *Hypsizygus marmoreus*, *Pholiota nameko* in Dalian market were above 91.0%. Pb^{2+} detection rate of the commercial fresh edible mushrooms was 100%, the average content was 0.2819mg/kg, but less than 1.0mg/kg, Cd^{2+} was not detected in the edible mushrooms. Liquid culture of the edible mushroom mycelium, low concentrations of Pb^{2+} and Cd^{2+} in the medium could promote the growth of edible fungi, high concentrations of Pb^{2+} and Cd^{2+} produce inhibition on edible fungi growth, and with the Pb^{2+} and Cd^{2+} content increased, the accumulation rate became smaller.

Key words: edible mushroom; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; risk assessment; enrichment regularity

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)18-0053-04

食用菌是指可供人类食用兼药用^[1],子实体肉眼可见,徒手可采的大型真菌,通常也称“菇”“蘑”“耳”等。食用菌含有丰富的蛋白质、脂肪、纤维素、功能性多糖等营养成分^[2]。施巧琴等^[3]发现许多常见食用菌具有富集金属的能力,不同种类的食用菌对金属的富集能力不同。袁瑞奇等^[4]研究发现,平菇的菌柄和菌盖对重金属的吸收有一定差异,菌柄吸收较少。例如当培养料中添加 Cd^{2+} 后,子实体中的 Cd^{2+} 含量明显增加,菌盖中 Cd^{2+} 含量高于菌柄^[5]。姬松茸对重金属镉具有很强的富集能力,而对铅的富集作用不是很明

显^[6]。综合国内外食用菌富集金属元素文献,目前主要集中在食用菌富集微量元素的研究^[7],对Se、Fe、Zn的富集能力研究^[8]较多,而对食用菌富集重金属的研究较少,且对重金属Cd和Pb富集的机理研究较多^[9]。铅和镉是常见的重金属污染物,具有蓄积性^[10]。食物中铅、镉重金属含量超过一定限度将对人体造成危害,因此有必要对食用菌的重金属含量进行检测。本论文在培养基中添加不同浓度的无机铅和镉金属离子,研究重金属铅、镉的富集规律,利用罗杰斯特方程公式推导符合无公害食品要求的食用菌培养基中的铅、镉的限量要求。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

平菇(*Pleurotus ostreatus*)、金针菇(*Flammulina velutiper*)、真姬菇(*Hypsizygus marmoreus*)、杏鲍菇(*Pleurotus eryngii*)、茶树菇(*Agrocybe cylindracea*)、滑菇(*Pholiota nameko*)、双孢菇(*Agaricus bisporus*)、白灵菇(*Pleurotus nebrodensis*)和香菇(*Lentinus edodes*)

收稿日期:2013-03-18 * 通讯联系人

作者简介:季旭颖(1988-),女,硕士研究生,研究方向:食品加工与质量安全控制。

基金项目:财政专项-中央高校基本科研业务费大连民族学院自主基金项目(DC13010101);2012年度国家民委科研项目(12DLZ004);2013年度大连民族学院硕士专业学位研究生创新基金项目(YCX2013019)。

等食用菌新鲜样品共74个。于2012年4月,在辽宁省大连市经济技术开发区的新玛特超市,乐购超市,沃尔玛超市,开发区金马商城及农副产品批发市场购买;菌种 购自朝阳市食用菌研究所;金属铅、镉元素的标准溶液(浓度为1000ml/L)、浓硝酸(分析纯)、醋酸铅、氯化镉、双蒸水、马铃薯、葡萄糖、琼脂、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (分析纯)、 K_2HPO_4 (分析纯)、过氧化氢、 V_{BI} 、 ddH_2O 以上试剂均为分析纯或化学纯。

Z-2000型原子吸收分光光度计 日立公司; KDB-III型COD微波消解仪 上海丰盟科技材料有限公司;HY-4型多用调速振荡器;无菌操作台 苏州净化设备有限公司;THZ-C-1型恒低温气浴摇床 上海丰盟科技材料有限公司;MLS-3750型高压灭菌锅 日本三洋。

1.2 实验方法

1.2.1 鲜食食用菌水分含量的检测 鲜食用菌去除残留的基质等杂质,用自来水冲洗干净后再用去离子水冲洗3遍,待表面的水分蒸发后,分别取2~3g样品放入陶瓷坩埚中记录鲜食用菌的重量,在恒温鼓风干燥箱内(60℃)烘干至恒重,记录数据^[11]。

1.2.2 菌丝体对培养基中重金属的吸收规律研究 含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的食用菌培养基的添加浓度0.0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、50.0、100.0、500.0mg/L。

菌种活化:将保存菌种用接种针接入斜面培养基中,25℃恒温培养7d;

菌丝体培养:液体菌种培养:将活化的菌种接种在装有100mL不加琼脂的液体PDA综合培养基的250mL三角瓶中,接种量为10%,25℃,150r/min恒温振荡培养5d,将发酵液过滤,菌丝体用蒸馏水洗3次,60℃烘干备用;菌丝体液体平板培养耐铅与镉离子能力:将平菇、金针菇、猴头菇、真姬菇、茶树菇分别接种到液体培养基和含铅与镉离子的液体培养基中,25℃,150r/min振荡培养5d。

1.2.3 铅和镉含量的测定 称取0.500g样品放入与微波消解仪配套的聚四氟乙烯消解罐中,加入7mL的浓硝酸,轻轻摇动使样品混合均匀,放入微波消解仪中消解样品6min。冰浴冷却至室温后,用移液枪将消解后的液体移出,定容到50mL的容量瓶中,用 ddH_2O 进行定容,然后采用原子吸收分光光度方法测定铅和镉的含量。同时做试剂空白实验^[12]。试样中重金属离子含量 x 按下式计算:

$$x = \frac{(c - c_0) \times V \times f \times 100}{m}$$

式中: x -试样中重金属离子浓度(mg/L); m -试样质量(g); c -测定样液中重金属离子浓度(mg/L); c_0 -空白液重金属离子含量(mg/L); V -试样消化液定容体积(L); f -试样的稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 鲜食食用菌重金属风险评价

2.1.1 鲜食食用菌的水分含量 根据GB7096-2003《食用菌卫生标准》及NY5095-2006《无公害食品食用菌中的水分指标》,规定鲜食用菌水分含量 $\leq 91.0g/100g$ 。测得大连市市售鲜食食用菌水分含量结果如表1所示,其中杏鲍菇、白玉菇和滑菇水分含量在91.0%以上。

表1 鲜食食用菌水分含量检测结果
Table 1 The water content of fresh edible fungus

样品	样品个数(个)	测定值范围(%)	平均值(%)	是否超标
金针菇	20	0.8599 0.8540	0.8570	否
香菇	40	0.8623 0.8648	0.8635	否
平菇	40	0.8943 0.8943	0.8943	否
精选杏鲍菇	20	0.8915 0.8913	0.8914	否
杏鲍菇	40	0.9167 0.9235	0.9201	是
白玉菇	20	0.9160 0.9154	0.9157	是
金科香菇	20	0.9060 0.8957	0.9008	否
蟹味菇	20	0.7658 0.7648	0.7653	否
滑菇	20	0.9239 0.9207	0.9223	是

通过调查发现目前鲜食食用菌标准包装、明确的标识以及运输和贮存过程缺乏规范,市场上鲜食食用菌以散装的包装形式为主,这样产品中水份含量过高,易导致霉变、长虫,从而影响品质。

2.1.2 鲜食食用菌的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 检测结果 从表2中看出,在市售的鲜食食用菌 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 含量调查中, Pb^{2+} 含量为0.1283~0.4101mg/kg,其中有13个样品未检出,平均值为0.2819mg/kg,均低于标准规定的限值1.0mg/kg; Cd^{2+} 元素未检出。根据《食用菌卫生标准》、《绿色食品标准—食用菌》以及《无公害食品食用菌安全要求》^[13]可做出判定:抽样检测的鲜食食用菌中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 均符合上述三个标准的要求。

2.2 食用菌菌丝体对培养基中Pb和Cd的吸收规律

市场调研部分是九种食用菌,但本实验室只有平菇、金针菇、猴头菇、真姬菇、茶树菇这五种常见食用菌的菌种,所以下实验探究此五种菌的富集条件。

2.2.1 重金属Pb和Cd对食用菌菌丝生长的影响 实验结果表明,对于平菇, Pb^{2+} ($\leq 8.000mg/L$)对其菌丝的生长影响显著,当铅离子浓度为10.000mg/L时对菌丝体的生长完全抑制;随着 Pb^{2+} 浓度的升高,金针菇菌丝体生长呈现受抑制的趋势;猴头菇和真姬菇的菌丝体生长随着 Pb^{2+} 离子浓度的增加呈现低离子浓度($\leq 4.000mg/L$)促进生长,高浓度抑制生长,在离子浓度为1.000mg/L菌丝体的生长最佳;对于茶树菇而言,

表2 鲜食食用菌 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量的检测结果

Table 2 Fresh test results of Pb^{2+} and Cd^{2+} concentration in edible fungus

样品名称	杏鲍菇	香菇	蟹味菇	白玉菇	金针菇	滑菇	平菇	平均值
Pb(mg/100g)	4.101	1.283	2.123	2.562	2.914	2.965	3.782	2.819
Cd(mg/100g)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

即使是低浓度的 Pb^{2+} 对其菌丝体的生长也没有促进作用,在浓度为 $\geq 4.000mg/L$ 抑制作用明显。添加 Pb^{2+} 的培养基中菌丝体生长与空白对照变化显著,可能是由于在生长过程中酸性物质增加,在pH较低时,金属离子不易与蛋白质结合,对菌丝体的新陈代谢影响较弱,故菌丝体在较低金属离子浓度的培养基中生长,高浓度收到抑制。

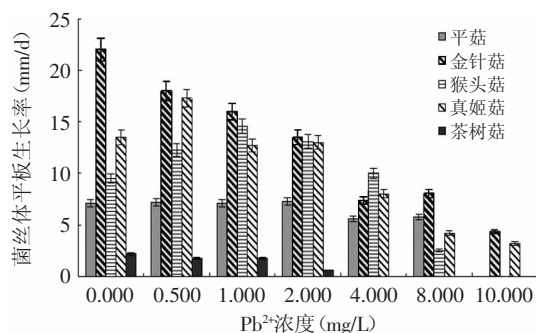


图1 不同 Pb^{2+} 浓度培养基中菌丝体的平均生长速度

Fig.1 Average growth rate of mycelium treated by Pb^{2+} with different concentration medium

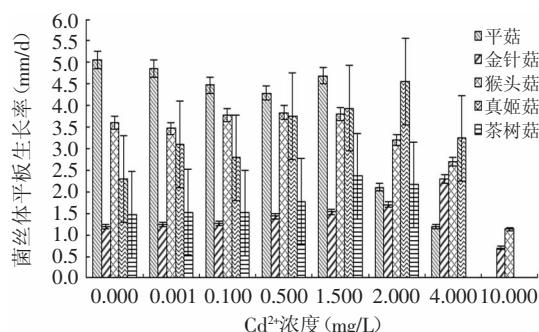


图2 不同 Cd^{2+} 浓度培养基中菌丝体的平均生长速度

Fig.2 Average growth rate of mycelium treated by Cd^{2+} with different concentration medium

随着 Cd^{2+} 浓度的增加,平菇菌丝生长受到抑制,与安鑫龙等^[14]关于平菇对培养基中有害重金属的吸收富集规律及临界含量值的结果一致。 Cd^{2+} 浓度在0~10.0mg/L时,金针菇菌丝体的生长受到的影响不显著。 Cd^{2+} 浓度为0.1000~1.5mg/L时,对猴头菇菌丝体的生长有促进作用。0.5mg/mL的 Cd^{2+} 对真姬菇生长有明显的促进作用,此结果与曲明清^[15]的研究结果一致。当 Cd^{2+} 浓度为10.0mg/L时,真姬菇菌丝生长几乎停滞,菌丝偏透明且稀薄,此结果与李三署等^[16]的研究结果一致。当 Cd^{2+} 浓度小于1.5mg/L时,对茶树菇菌丝体的生长有促进作用,在 Cd^{2+} 浓度为4.0mg/L时,茶树菇菌丝体生长受到抑制。

2.2.2 食用菌菌丝体对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的积累效应 对食用菌菌丝体内 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量与培养基中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 添加量进行相关性分析,各食用菌菌丝体对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的富集量如表3所示。对食用菌菌丝体的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 富集规律建立回归方程,利用数学模型对累计规律进行模拟,结果见表4、表5。

通过对表4和表5中的回归方程分析表明,当 $x=0$

表3 食用菌菌丝体富集的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 含量

Table 3 The heavy metal Pb^{2+} and Cd^{2+} accumulation of edible fungi

食用菌名称	平菇	猴头菇	茶树菇	真姬菇	金针菇
Pb(mg/L)	10.271	6.525	1.571	7.399	1.501
Cd(mg/L)	9.136	5.131	2.647	7.722	4.121

表4 食用菌菌丝体对 Pb^{2+} 富集规律回归方程

Table 4 The math model of Pb^{2+} heavy metal addition in cultivating material and its content in mycelium

食用菌名称	富集规律回归方程	R^2
平菇	$y=9.366/(1+e^{2.900-0.5263x})$	0.706
猴头菇	$y=5.8736/(1+e^{1.9811-0.03341x})$	0.7314
茶树菇	$y=1.1073/(1+e^{3.732-1.046x})$	0.864
真姬菇	$y=0.3254/(1+e^{2.112-0.0247x})$	0.9761
金针菇	$y=1.4711/(1+e^{2.4817-0.4011x})$	0.9246

表5 食用菌菌丝体对 Cd^{2+} 富集规律回归方程

Table 5 The math model of Cd^{2+} heavy metal addition in cultivating material and its content in mycelium

食用菌名称	富集规律回归方程	R^2
平菇	$y=4.1311/(1+e^{2.491-0.5131x})$	0.9754
猴头菇	$y=4.9836/(1+e^{1.9758-0.3789x})$	0.7711
茶树菇	$y=0.8219/(1+e^{4.361-1.1395x})$	0.9621
真姬菇	$y=0.7534/(1+e^{1.8557-0.1476x})$	0.8797
金针菇	$y=4.124/(1+e^{2.4135-0.5271x})$	0.9880

时, $y=a/(1+b)$,即培养基中重金属投加量为零时子实体的重金属含量,即无污染时食用菌的背景值含量。当 x 无穷大时,即当培养基中投加的重金属量极大地增加时,食用菌对重金属的累积量趋于一个极限值(即最大可能累积量)。从表4和表5结果可知,培养基中投加的金属离子与食用菌菌丝体中的含量相关性拟合较好,在非污染条件下,食用菌对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸收量与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 在培养料中的投加量,绝大多数都不是呈直线关系,而是呈“S”型曲线关系。

2.2.3 培养基中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的控制限值 食用菌菌丝体中吸收的重金属量与投加量不呈直线关系,因此,可利用积分中值定理求出累积曲线各段的近似直线方程 $y=a+bx$,其斜率 b 即为该区间的累积系数。根据GB 7096.2003中规定的重金属允许上限及表4与表5所得模拟方程,推算出培养基中重金属污染的(相当于投加量的)限值,如表6所示。

表6 食用菌菌丝体培养基中的重金属控制限值

Table 6 The largest heavy metal accumulation of edible fungi

食用菌名称	平菇	猴头菇	茶树菇	真姬菇	金针菇
Pb(mg/L)	5.53	15.48	3.12	6.11	23.00
Cd(mg/L)	23.80	23.51	15.39	33.08	74.34

由表6可知,培养基中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的临界浓度分别为:平菇培养基中 Pb^{2+} 浓度为5.53mg/L, Cd^{2+} 浓度23.80mg/L;猴头菇培养基中 Pb^{2+} 浓度为15.48mg/L,

Cd²⁺浓度23.51mg/L;茶树菇培养基中Pb²⁺浓度为3.12mg/L, Cd²⁺浓度15.39mg/L;真姬菇培养基中Pb²⁺浓度为6.11mg/L, Cd²⁺浓度33.08mg/L;金针菇培养基中Pb²⁺浓度为23.00mg/L, Cd²⁺浓度74.34mg/L,其中金针菇对重金属的耐受性最强。

在食用菌的培养基质中的Pb²⁺, Cd²⁺含量低于表中的最高限值,才能在一定程度上符合GB 7096.2003食用菌卫生标准规定的重金属限值。若要符合绿色食品食用菌NY/T749-2003中有关重金属含量, Pb²⁺和Cd²⁺的标准限值,可与HACCP体系相结合,控制食用菌生产中的重金属污染。

3 结论

本文对大连市流通领域的9种鲜食食用菌(金针菇、香菇、平菇、精选杏鲍菇、杏鲍菇、白玉菇、金科香菇、蟹味菇、滑菇)进行了调查,其中杏鲍菇、白玉菇、滑菇水分含量在91.0%以上。鲜食食用菌的重金属Pb²⁺、Cd²⁺的含量合格,分别为0.2819、0mg/kg,均低于标准规定的限值1.0、0.5mg/kg(香菇为0.2mg/kg),总体来说安全的。大连市经济技术开发区流通领域鲜食食用菌有害重金属元素的平均含量为Pb²⁺>Cd²⁺,但均未超过国家标准,总体来说安全的。

通过掌握食用菌对重金属元素Pb²⁺、Cd²⁺的吸收规律,对培养基中的Pb²⁺、Cd²⁺含量进行控制是解决食用菌Pb²⁺、Cd²⁺元素残留的重要措施^[17]。低浓度的Pb²⁺和Cd²⁺能够促进食用菌菌丝体的生长,高浓度的Pb²⁺和Cd²⁺对食用菌生长产生抑制作用;随着Pb²⁺和Cd²⁺含量升高,累积速率逐渐变小。培养基中重金属限值Cd²⁺比Pb²⁺的浓度明显高,但在鲜食食用菌中Pb²⁺离子更容易富集,由此可见Pb²⁺离子污染食用菌的可能性更高。本研究建立了回归方程,确立栽培基质中重金属污染物的临界浓度,为标准化生产无公害食用菌提供了一定的理论依据。

参考文献

- [1] 贾希堂,李新胜,曲延平. 食用菌的营养与保健作用[J]. 中国果菜,2006(5):57.
- [2] 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.
- [3] 施巧琴,林琳,陈哲超,等. 重金属在食用菌中的富集及其生长代谢的影响[J]. 真菌学报,1991,10(4):301-311.
- [4] 袁瑞奇,李自刚,屈凌波,等. 食用菌栽培中重金属污染与控制技术研究进展[J]. 河南农业大学学报,2001(2):159-162.
- [5] Nikkarinen M, Mertanen E. Impact of geological origin on trace element composition of edible mushrooms[J]. Journal of Food Composition and Analysis,2004,17(3-4):301-310.
- [6] 江启沛. 药食两用蕈菌姬松茸富镉特性及其拮抗抑制研究[D]. 保定:河北农业大学,2003.
- [7] 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.
- [8] KALAC P, BURDA J, STAKOVI. Concentrations of lead, cadmium, mercury and copper in mushrooms in the vicinity of a lead smelter[J]. Science of the Total Environment,1991,105(6):109-119.
- [9] 范文秀,荆瑞俊,王振合,等. 火焰原子吸收光谱法直接测定食用菌中的铅和镉[J]. 广东微量元素科学,2004,11(6):60-62.
- [10] 谢宝贵,刘洁玉. 重金属在三种食用菌中的累积即对其生长的影响[J]. 中国食用菌,2005(2):35-37.
- [11] 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(4):231-235.
- [12] 杨佐毅,刘敬勇,邓海涛,等. 原子吸收光谱法测定食用菌重金属含量[J]. 现代农业科技,2009,13:85-96.
- [13] 董秀金,王小骊,叶雪珠,等. 构建中国食品安全监管体系的研究[J]. 安徽农业科学,2007,35(32):10477-10480.
- [14] 安鑫龙,周启星,平菇菌丝体对Cd、Pb及其复合污染的生长与富集响应[J]. 中国环境科学,2008,28(7):630-633.
- [15] 曲明清,邢增涛,谢文明,等. 培养料中重金属对真姬菇产品质量安全的影响[J]. 中国食用菌,2006,25(6):20-23.
- [16] 李三署,雷锦柱,颜明娟,等. 镉对姬松茸细胞悬浮培养的影响及其在细胞内的分布[J]. 江西农业大学学报,2001,23(3):329-331.
- [17] 潘慧锋,陈青. 浙江省食用菌产业现状及提升品质的对策措施[J]. 浙江食用菌,2009,17(6):7-9.
- [18] Dapeng Bao, Hiromoto Ishihara, Nobuhiro Mori, et al. Phylogenetic analysis of oyster mushrooms(*Pleurotus* spp.) based on restriction fragment length polymorphisms of the 5' portion of 26S rDNA[J]. Journal of Wood Science,2004,50(2):169-176.
- [19] T A Lú-Chau, F J Ruiz-Dueñas, S Camarero, et al. Martínez. Effect of pH on the stability of *Pleurotus eryngii* versatile peroxidase during heterologous production in *Emericella nidulans* [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering,2004,26(5):287-293.
- [20] 卢敏,李玉. 吉林省食用菌产业发展现状和战略分析[J]. 吉林农业大学学报,2005,27(2):229-232;236.
- [21] 张树庭. 发展中的中国食用菌产业及对人类的贡献[J]. 国际农产品贸易,2004,88:18-27.
- [22] 张丙春,张红,李慧冬,等. 我国食用菌标准现状研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(10):162-165.
- [23] 滕晓焕. 食用菌的营养性及改善膳食结构的作用[J]. 今日科苑,2007,20:169.
- [24] 吴海江,茆灿泉,郭红光. 微生物与重金属作用机理研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(11):5068-5071.

欢迎光临我们的网站

www.spgykj.com