

云南9种食用野生菌中维生素B1、B2的含量分析

赵小林, 赵秀琳, 张思静, 王亚琴, 牛之瑞, 鲁燕骅, 彭翔宇, 马雪涛, 谭建林*

云南省产品质量监督检验研究院/国家热带农副产品质量检验检测中心, 云南 昆明

收稿日期: 2023年7月3日; 录用日期: 2023年7月24日; 发布日期: 2023年8月3日

摘要

以云南当地常见9种食用野生菌为原料, 包括鸡油菌、老人头菌、青头菌、谷熟菌、珊瑚菌、黄牛肝菌、黑牛肝菌、见手青、白葱菌, 参照GB 5009.84-2016和GB 5009.85-2016方法和条件, 测定9种可食用野生菌中维生素B1、B2的含量, 比较新鲜野生菌与烘干后野生菌中维生素B1、B2含量变化, 以及对同温度下存放不同周期的野生菌中维生素B1、B2含量进行分析。结果表明, 9种可食用野生菌中都含有维生素B1、B2, 但烘干后的野生菌中维生素B1、B2的含量远高于新鲜的野生菌, 是新鲜野生菌的2~10倍。在同温度下存放不同周期的野生菌中维生素B1会随着存放周期增长而降解, 维生素B2却非常稳定, 不易被氧化。这为野生食用菌资源的进一步开发利用提供了理论依据。

关键词

食用野生菌, 维生素B1、B2, 含量分析

Analysis of Vitamin B1 and B2 Content of 9 Edible Wild Mushrooms in Yunnan Province

Xiaolin Zhao, Xiulin Zhao, Sijing Zhang, Yaqin Wang, Zhirui Niu, Yanhua Lu, Xiangyu Peng, Xuetao Ma, Jianlin Tan*

Yunnan Institute of Product Quality Supervision and Inspection/National Tropical Agricultural By-Products Quality Inspection and Testing Center, Kunming Yunnan

Received: Jul. 3rd, 2023; accepted: Jul. 24th, 2023; published: Aug. 3rd, 2023

*通讯作者。

文章引用: 赵小林, 赵秀琳, 张思静, 王亚琴, 牛之瑞, 鲁燕骅, 彭翔宇, 马雪涛, 谭建林. 云南 9 种食用野生菌中维生素 B1、B2 的含量分析[J]. 分析化学进展, 2023, 13(3): 361-367. DOI: 10.12677/aac.2023.133039

Abstract

Using 9 common edible wild mushrooms in Yunnan as raw materials, including *Cantharellus cibarius* Fr, *Catathelasma ventricosum*, *Russula virescens* (Schaeff.) Fr, *Russula virescens*, *Ramaria botrytoides*, *Boletus speciosus*, *Boletus brunneissimus*, *Boletus luridus*, and *Boletus riegii* Krombh. Referring to the methods and conditions of GB 5009.84-2016 and GB 5009.85-2016, the content of vitamin B1 and B2 in 9 edible wild mushrooms was determined, the vitamin B1 and B2 content between fresh and dried wild mushrooms was compared, and the content of vitamin B1 and B2 in wild mushrooms stored at the same temperature for different cycles was analyzed. The results showed that all 9 edible wild mushrooms contained vitamin B1 and B2, but the content of vitamin B1 and B2 in dried wild mushrooms was much higher than that of fresh wild mushrooms, which was 2~10 times higher than that of fresh wild mushrooms. Vitamin B1 in wild mushrooms stored at the same temperature for different cycles will degrade as the storage cycle increases, while vitamin B2 is very stable and not easily oxidized. This provides a theoretical basis for the further development and utilization of wild edible mushroom resources.

Keywords

Edible Wild Mushrooms, Vitamin B1 and B2, Content Analysis

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

野生菌，又称蘑菇、蕈，是一类大型真菌，全球已知野生食用菌 2500 余种，我国已知约 1000 种，云南有近 880 种[1] [2] [3]，约占世界食用菌物种的 36%，占全国的 90%。云南复杂的地形地貌，多样的森林类型、土壤种类以及独特的立体气候条件，孕育了丰富的野生食用菌资源，且种类多，分布广，产量大。

野生菌富含多种维生素、优质蛋白及其它有益于人体的成分，营养丰富，风味独特，有的食用菌还有治癌症和多种疾病的药理作用[4]。其中组成蛋白质的氨基酸种类也十分齐全，约有十七八种，尤其是人类必需的八种氨基酸[5] [6] [7]，几乎都可以在野生菌中找到。丰富的蛋白质提供鲜味，这也是野生菌口味鲜美的奥妙所在。野生食用菌的营养价值之所以高，还在于它含有多种维生素，尤其是水溶性的 B 族维生素和维生素 C [8] [9]，脂溶性的维生素 D 含量也较高，还有丰富的糖类化合物[10] [11]，同时野生菌中多糖具有潜在的免疫调节活性，可作为预防肾癌的有效治疗药物[12] [13]。野生菌中的铁、锌、铜、硒、铬等含量较多[6] [7] [14]，经常食用野山菌既可补充微量元素的不足，又克服了盲目滥用某些微量元素强化食品而引起的微量元素外流，还能够增强自身的免疫力和抗病能力。

维生素 B1 又称硫胺素或抗神经炎素，维生素 B2 又称核黄素，维生素 B1、B2 是人体必需维生素之一，参与人体能量代谢和维护神经生理活动[15] [16]。食用菌中维生素 B1、B2 的检测主要参照食品安全国家标准[17] [18]。检验方法主要有分光光度法[17] [18]、高效液相色谱法[17] [18] [19] [20]、液相色谱 - 串联质谱法等[21]。

目前，这九种野生食用菌在云南本地食用菌市场上比较常见，产量较大，受本地人喜爱。为更好地

利用这九种特色野生食用菌, 本文针对野生菌中营养成分维生素 B1 和维生素 B2 含量进行测定及分析, 以期能对野生食用菌进一步的研究与开发利用提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 试剂与仪器

野生菌(鸡油菌、老人头菌、青头菌、谷熟菌、珊瑚菌、黄牛肝菌、黑牛肝菌、见手青、白葱菌)本地市场采(采购数量各 500 g); 甲醇: 色谱纯, 德国默克集团; 乙酸钠: 分析纯, 四川西陇化工有限公司; 正丁醇: 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 铁氰化钾: 分析纯, 四川西陇化工有限公司; 氢氧化钠: 分析纯, 四川西陇化工有限公司; 盐酸: 分析纯, 重庆川东化工有限公司; 水: 18.2 M Ω 超纯水, 赛多利斯超纯水机; 木瓜蛋白酶: 酶活力 ≥ 800 U/mg, ACROS; 淀粉酶: 酶活力 ≥ 3700 U/g, SIGMA; 维生素 B1 标准物质: 阿尔塔; 维生素 B2 标准物质: 上海安谱。

LC-20 高效液相色谱仪: 日本岛津公司; 色谱柱: C18, 5 μm , 4.6 \times 250 mm, Spolar HPLC PACKED COLUMN; 0.1 mg 和 0.01 mg 分析天平: 瑞士梅特勒公司; TGL-20B 高速离心机: 上海科学仪器厂; KQ-800DE 超声清洗仪: 昆山市超声仪器有限公司; 涡旋振荡器: 广州台宁科技有限公司; 恒温振荡器: CRYSTAL; 烘箱: 上海跃进医疗器械有限公司; PH 计: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 高压灭菌锅: 华粤企业集团有限公司-华粤行仪器有限公司; 有机针式过滤器 0.45 μm : 上海安谱科学仪器有限公司; 20~200 μL 、10~1000 μL 移液枪: 德国 Eppendorf 公司。

2.2. 试验方法

2.2.1. 标准溶液配制

维生素 B1、维生素 B2 标准储备液(1 mg/mL): 分别精确称取维生素 B1、维生素 b2 标准品各 0.01 g 于 10 mL 棕色容量瓶中, 用 0.01 mol/L 盐酸溶液溶解后定容至 10 mL。放置 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱避光保存, 有效期 2 个月。

维生素 B1、维生素 B2 标准工作溶液: 吸取适合体积的标准中间工作液, 采用梯度稀释的方式配制成标准工作溶液, 浓度分别为: 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$, 现配现用。

注: 维生素 B2 标准溶液需校准。

2.2.2. 样品前处理

将 9 种野生菌分别分成 2 份, 一份用破壁机搅碎后充分混合, 密封保存并标记并于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存; 另外一份置于 55 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干, 经粉碎机粉碎后充分混合, 密封保存在避光室温下。

维生素 B1: 称取 3 g 样品于 25 mL 三角瓶中, 加入 15 mL 0.01 mol/L 盐酸溶液, 充分混匀, 塞上软塞子, 高于灭菌锅中 121 $^{\circ}\text{C}$ 保证 30 min, 水解结束带冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$ 拿出, 用 2.0 mol/L 乙酸钠溶液调 pH 值至 4.0 左右, 加入 2 mL 混合酶, 摇匀后置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器上过夜, 将酶解液全部转移 25 mL 比色管中, 用水定容至刻度, 6000 r/min 离心 5 min, 取 2 mL 上清液于 10 mL 比色管中, 加入 1 mL 亚铁氰化钾, 涡旋混合均匀后加入 2 mL 正丁醇, 再次涡旋混匀, 6000 r/min 离心 5 min, 取上清液经 0.45 μm 有机滤膜过滤上机测定。

维生素 B2: 称取 3 g 样品于 25 mL 三角瓶中, 加入 15 mL 0.01 mol/L 盐酸溶液, 充分混匀, 塞上软塞子, 高于灭菌锅中 121 $^{\circ}\text{C}$ 保证 30 min, 水解结束带冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$ 拿出, 用 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 值至 6.0~6.5, 加入 2 mL 混合酶, 摇匀后置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器上过夜, 将酶解液全部转移 25 mL 比色管

中，用水定容至刻度，6000 r/min 离心 5 min，取上清液经 0.45 μm 有机滤膜过滤上机测定。

2.2.3. 仪器条件

将 9 种野生菌分别分成 2 份，一份用破壁机搅碎后充分混合，密封保存并标记并于 -20°C 冰箱中保存；另外一份置于 55°C 烘箱中烘干，经粉碎机粉碎后充分混合，密封保存在避光室温下。

采用 Spolar HPLC PACKED COLUMN 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm 5 μm)；柱温 30°C ；流速 1 mL/min，进样量 10 μL ；流动相 A：甲醇，B：0.05 mol/L 乙酸钠；VB1 等度洗脱程序：70%A：30%B；VB2 洗脱程序：0~3 min，5%流动相 B；3~5 min，5%~60%流动相 B；5~10.0 min，60%流动相 B；10.5~13 min，60%~5%流动相 B；13~23 min，5%流动相 B。线性方程、相关系数和波长见表 1。

Table 1. Linear equation, correlation coefficient, and wavelength of vitamin B1 and B2

表 1. 维生素 B1、B2 线性方程、相关系数和波长

化合物	激发波长(nm)	发射波长(nm)	线性方程	相关系数 R^2
维生素 B1	375	435	$Y = 1396091X - 4593.334$	0.9998
维生素 B2	462	522	$Y = 345246.3X + 457.1975$	0.9997

3. 结果与分析

3.1. 9 种野生菌中维生素 B1、B2 的含量

样品经过 2.2.2 节方法提取上机测定，测定结果为野生菌中均含有维生素 B1、B2。谷熟菌中维生素 B1 (0.114 mg/100g)和黄牛肝菌中维生素 B2 (1.22 mg/100g)含量最高。检测结果见图 1 所示。

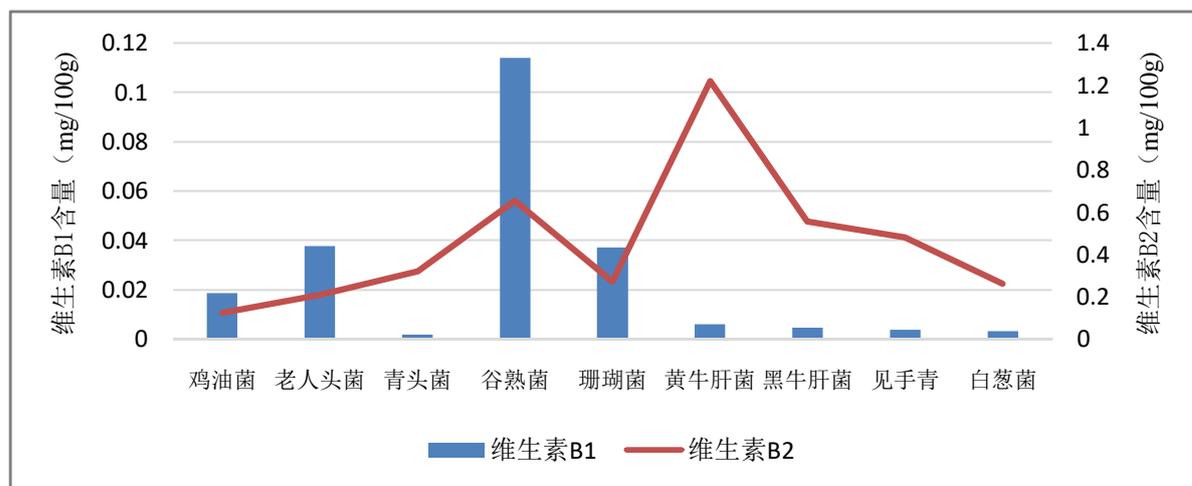


Figure 1. Content of Vitamin B1 and B2 in 9 wild mushrooms

图 1. 9 种野生菌中维生素 B1、B2 的含量

3.2. 烘干后野生菌中维生素 B1、B2 含量

将样品置于 55°C 烘箱中，烘干水分，将烘干后样品置于粉碎机中粉碎，充分混合后经 2.2.2 节方法提取上机测定，结果表明维生素 B1、B2 的含量远高于新鲜的野生菌，含量是新鲜野生菌的 2~10 倍。结果见图 2 所示。

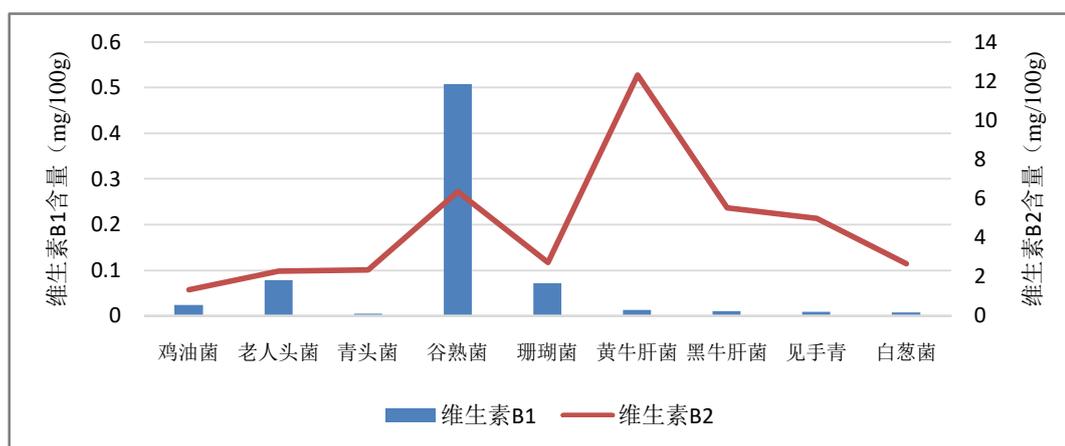


Figure 2. Content of Vitamin B1 and B2 in wild mushrooms after drying

图 2. 烘干后野生菌中维生素 B1、B2 含量

3.3.9 种野生菌中维生素 B1、B2 稳定性研究

在 -20°C 冰箱中存放,每隔 7 天经 2.2.2 节方法提取上机测定,发现 VB1 很容易降解,会随着存放时间变长含量会越来越低,到第四周检测时 9 种野生菌都降解完;但 VB2 明显得很稳定,不会因为时间短长而降解,从第一周到第四周保持稳定状态。检测结果见表 2 所示。

Table 2. Study on the stability of vitamin B1 and B2 in wild mushrooms

表 2. 野生菌中维生素 B1、B2 稳定性研究

样品名称	化合物	7 天 mg/100g	14 天 mg/100g	21 天 mg/100g	28 天 mg/100g
鸡油菌	维生素 B1	0.0189	0.0180	0.00900	<0.003
	维生素 B2	0.126	0.122	0.125	0.124
老人头菌	维生素 B1	0.0379	0.0240	0.00370	<0.003
	维生素 B2	0.211	0.202	0.208	0.200
青头菌	维生素 B1	0.0199	0.0182	<0.003	<0.003
	维生素 B2	0.322	0.305	0.0315	0.313
谷熟菌	维生素 B1	0.114	0.0982	0.0137	<0.003
	维生素 B2	0.656	0.623	0.637	0.634
珊瑚菌	维生素 B1	0.0372	0.0355	<0.003	<0.003
	维生素 B2	0.274	0.251	0.249	0.267
黄牛肝菌	维生素 B1	0.00607	0.00524	<0.003	<0.003
	维生素 B2	1.22	1.16	1.14	1.20
黑牛肝菌	维生素 B1	0.00468	0.00431	<0.003	<0.003
	维生素 B2	0.558	0.552	0.523	0.549
见手青	维生素 B1	0.00402	0.00373	<0.003	<0.003
	维生素 B2	0.483	0.488	0.497	0.484
白葱菌	维生素 B1	0.00338	0.00294	<0.003	<0.003
	维生素 B2	0.264	0.244	0.247	0.233

3.4. 小结

本试验参照 GB 5009.84-2016 和 GB 5009.85-2016 对 9 种可食用野生菌中维生素 B1 和维生素 B2 含量分析, 根据野生菌存放不同周期, 发现维生素 B1 会随着存放周期增长而降解, 但维生素 B2 却没有因为存放周期变化而有较大的影响; 在 55℃ 烘箱中烘干的野生菌中同样保留着维生素 B1、B2, 只是较维生素 B2 而言, 维生素 B1 对热非常敏感, 会随着时间温度升高而降解。因此, 建议新鲜野生菌不要长时间存放于冰箱中, 长时间存放会容易滋生微生物、部分营养成分分解, 而烘干的野生菌水分含量少, 微生物滋生的可能性降低, 保存时间延长, 且维生素 B1、B2 的含量远高于新鲜的野生菌。本文为食用菌营养价值评价、营养搭配、野生菌消费、野生菌存储加工等方面提供了理论依据, 有助于对食用野生菌资源做出更全面和赚取的营养价值评价。

4. 讨论

为全力打造世界一流“绿色食品牌”, 加快云南食用菌产业转型升级, 2020 年 11 月 3 日, 云南省人民政府办公厅发布《云南省加快食用菌产业发展的指导意见》(云政办函〔2020〕97 号), 明确目标要求推动与云南从食用菌资源大省向产业强省转变。到 2022 年云南全省野生食用菌综合产值达 430 亿元, 成为继烟草之后云南第二大出口农产品, 也成为一些地方农民现金收入的重要来源和贫困山区农民脱贫致富的重要途径。为保障野生菌资源的充分利用, 一方面要加强野生菌中营养物质分析方法的标准体系建设; 另一方面要加强野生菌营养价值综合评价体系的研究, 有助于对野生菌资源做出更全面、更有价值的营养评价, 为野生菌营养学的研究提供指导意义。

基金项目

国家市场监督管理总局技术保障专项项目(2022YJ25)。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 吴素蕊, 罗晓莉, 刘蓓, 等. 野生食用菌研究开发浅析及建议[J]. 食品科技, 2010, 35(4): 100-103.
- [3] 鲁永新, 田侯明, 杨海抒, 等. 云南省野生食用菌气候环境特征与评价[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23(6): 748-757.
- [4] 苗廷廷. 砖红绒盖牛肝菌三个主要生长发育时期水溶性代谢产物的¹H-NMR 分析[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 云南大学, 2019.
- [5] 杨旭昆, 汪禄祥, 刘艳芳, 等. 7 种野生食用菌的氨基酸组成比较分析及营养评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 3912-3917.
- [6] 罗晓莉, 李建英, 张莎莎, 等. 云南三种特色野生食用菌营养成分分析与评价[J]. 食品工业, 2017, 38(5): 277-280.
- [7] 严明, 高观世, 游金坤, 等. 云南省 18 种常见野生食用菌营养成分分析[J]. 黑龙江农业科学, 2019(6): 119-124.
- [8] 殷建忠, 周玲仙. 云南野生菌维生素 B1、B2 含量分析[J]. 营养学报, 2003, 25(2): 163-166.
- [9] 殷建忠. 云南野生食用菌、鲜花和蔬菜中 4 种维生素含量的分析及营养评价(摘要) [J]. 昆明医科大学学报, 2002, 23(4): 91.
- [10] 余丽, 晏爱芬, 张悦, 等. 几种常见野生菌多糖含量的比较[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(21): 80-82.
- [11] 刘品华, 徐方, 刘明研, 等. 云南十三种野生菌粗多糖含量和抗氧化活性的研究[J]. 保鲜与加工, 2017, 17(6): 78-84.
- [12] 朱静, 张甜. 牛肝菌多糖提取工艺及抗肿瘤作用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(31): 120-121.
- [13] Wang, D., Sun, S.Q., Wu, W.Z., et al. (2014) Characterization of a Water-Soluble Polysaccharide from *Boletus edulis* and Its Antitumor and Immunomodulatory Activities on Renal Cancer in Mice. *Carbohydrate Polymers*, **105**, 127-134.

-
- [14] 马仲飞, 吕俊恒, 莫云荣, 等. 云南 5 种野生菌中 9 种元素含量测定[J]. 中国园艺文摘, 2015(2): 15-17.
- [15] 金梦, 林海丹, 徐娟, 等. 高效液相色谱法测定婴幼儿食品中维生素 B₁ [J]. 中国卫生检验杂志, 2023, 33(7): 799-801, 806.
- [16] 谢一凡, 姚莉韵, 杨若林, 等. 紫外-荧光检测器串联高效液相色谱法测定维生素 B₂ 片含量的实验设计[J]. 大学化学, 2023, 38: 1-6.
- [17] GB 5009.84-2016 食品安全国家标准食品中维生素 B₁ 的测定[S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 2016.
- [18] GB 5009.85-2016 食品安全国家标准食品中维生素 B₂ 的测定[S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局, 2016.
- [19] 熊宏苑, 宋卿. 云南 6 种食用菌中维生素 B₁ 和 B₂ 的含量调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(22): 7606-7609.
- [20] 景炳年, 常霞, 魏磊, 等. 博爱县赤松茸营养成分、生物活性物质及重金属含量分析与评价[J]. 食品工业科技, 2022, 43(4): 278-285.
- [21] 李启, 徐峻卿, 雷永良, 等. 快速萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定香菇中四种水溶性维生素[J]. 食品工业科技, 预防医学, 2019, 31(1): 106-108.