

千山野生赤灵芝生物锗含量的测定

张兰杰, 姜瑞鹏, 辛 广, 回瑞华, 郭 梁
(鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114005)

摘 要: 采用灰化法分解灵芝样品, 用分光光度法测定灵芝生物锗的含量, 方法简便, 快捷, 回收率在 96.15%~98.96%。

关键词: 赤灵芝; 生物锗; 分光光度法

Determination of Content of Biological Germanium in Qianshan Wild *Ganoderma lucidum*

ZHANG Lan-jie, JIANG Rui-peng, XIN Guang, HUI Rui-hua, GUO Liang
(Department of Chemistry, Anshan Normal University, Liaoning 114005, China)

Abstract: The determination of biological germanium in *Ganoderma lucidum* and the pretreatment of sample were discussed. This method was efficient and rapid. The recovery was in the range of 96.15%~98.96%.

Key words: *Ganoderma lucidum*; biological germanium; spectrometry

中图分类号: TS207.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)08-0152-04

收稿日期: 2003-08-15

作者简介: 张兰杰(1957-), 女, 副教授, 主要从事生物活性物质的分析、测试研究。

表3 锌、铁、锰的回收率实验
Fig.3 Recovery of Zn, Fe and Mn in arimillaria mellea

元素	序号	含量 ($\mu\text{g/ml}$)	加标量 ($\mu\text{g/ml}$)	测定总量 ($\mu\text{g/ml}$)	回收率 (%)
Zn	1	0.597	0.5	1.090	98.6
	2	0.601	0.5	1.087	97.2
	3	0.596	0.5	1.079	96.6
	4	0.602	0.5	1.092	98.0
Fe	1	1.221	0.2	1.426	102.5
	2	1.219	0.2	1.422	101.5
	3	1.215	0.2	1.419	102.0
	4	1.217	0.2	1.423	103.0
Mn	1	0.223	0.2	0.530	102.3
	2	0.227	0.2	0.537	103.3
	3	0.224	0.2	0.521	100.6
	4	0.221	0.2	0.518	99.0

它具有快速、灵敏和准确等优点。本文通过对榛蘑中锌、铁、锰含量的测定, 证明, 在乙二胺—三乙醇胺—硫氰酸钾底液中, 测定的准确性和精确性都较好, 干扰小。测得锌的回收率在 96.6%~98.6% 之间, 相对

标准偏差为 0.78%, 测得铁的回收率在 101.5%~103.0% 之间, 相对标准偏差为 2.48%, 测得锰的回收率在 99.0%~103.3% 之间, 相对标准偏差在 1.61%。

参考文献:

- [1] 张竹青, 等. 示波极谱法连续测定人发中的微量铁、铜[J]. 山西职工医学院学报, 1999, 1(3): 42-45.
- [2] 李建平. 竹沥中微量元素的研究[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 28(8): 15-16.
- [3] 吴延俊, 张克荣, 等. 木瓜中微量元素的测定[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 13(4): 35-36.
- [4] 贾璋林. 血清中锌、铁的极谱分析[J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(5): 50-51.
- [5] 朱琴云, 刘建成, 等. 党参中铁元素的测定[J]. 分析化学室, 1997, 4(13): 63-66.
- [6] 刘爱骅, 王瑾, 等. 水样及生物体内微量锌、锰、硒的极谱催化液同时测定[J]. 台湾海峡, 1996, 15(3): 270-274.
- [7] 陈文, 但德忠, 肖继明. 单扫描极谱法连续测定人发中的微量元素锌铁锰铜[J]. 分析实验室, 1999, 3(14): 63-66.

锗是元素周期表中第IV主族的半金属元素,在地壳中分布而在食用菌中含量很高。1967年,日本浅井锗研究所首先合成了有机锗化合物^[1],经研究证明,有机锗具有明显的抗癌、抗衰老和免疫调解作用^[2~5],但如果经常大量服用,有机锗会在人体内大量蓄积,产生一定的毒副作用,生物锗则比较安全,因而引起人们的日益重视。

千山野生赤灵芝(*Ganoderma lucidum*),在分类学上属担子菌亚门,多孔菌目,多孔菌科,灵芝属,是一种极其珍贵的药用真菌,我国灵芝作为药用的历史非常悠久。千山野生赤灵芝菌盖肾型,达12~30cm,厚2~3cm,成熟的子实体木质化,具有一层漆状带光泽,孢子呈褐色,卵型,外壁光滑。我们分别以千山野生赤灵芝的子实体和孢子体为实验材料,建立了在聚乙烯醇存在的条件下,以苯酚酮为显色剂,分光光度法测定有机锗含量的方法。该方法显色速度快,线性范围宽,操作简便,仪器易得,适宜在生产单位使用,具有一定的推广意义。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

PHS-3C精密数显酸度计 上海天达仪器有限公司制造; TU-1201紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限公司; 高效节能炉 武汉华中制冷设备厂; 锗标准溶液: (1.013mg/ml); 其它试剂均为分析纯。

1.2 材料

千山野生赤灵芝 鞍山科技大学食品学院。

1.3 方法

1.3.1 试剂配制

锗标准溶液(I): 取锗粉0.1013g于烧杯中,加25%的氨水5ml,再入30%的双氧水4ml,水浴加热,搅拌使之溶解,蒸发干,得白色残渣,加1mol/L氢氧化钠7ml,加热溶解,用稀盐酸酸化,蒸馏水定容至100ml,所得溶液浓度为1.013mg/ml。

锗标准溶液(II): 取1ml锗标准溶液(I)用蒸馏水定容至100ml备用,浓度为10.13 μ g/ml。0.04%苯酚酮: 取0.1016g苯酚酮溶于55ml 8mol/L盐酸和200ml无水乙醇中,搅拌使之溶解,滤出不溶物,贮存在棕色中。

缓冲液: 将邻苯二甲酸氢钾一点不损失的倒入250ml容量瓶中,定容至刻度,所得pH值为4.003的缓冲溶液。

0.04%苯酚酮: 取0.1016g苯酚酮溶于55ml 8mol/L盐酸和200ml无水乙醇中,搅拌使之溶解,滤出不溶物,贮存在棕色瓶中。

聚乙烯醇: 取61.25g聚乙烯醇于500ml烧杯中,边搅拌边加热到80℃至完全溶解。

1.3.2 样品预处理

精确称取烘干研细的灵芝孢子样品0.5017g,置于25ml坩埚内,于600℃灰化1h以上,冷却,用15ml蒸馏水溶解,转移至50ml烧杯中,在搅拌下加热至60℃,使坩埚内的灰化物完全溶解,调节pH在3.0~4.5之间,离心分离沉淀,取清液置于25ml容量瓶中,定容,摇匀,待测。

取待测液5ml,置于10ml分液漏斗中,加入15ml浓盐酸及10ml四氯化碳,剧烈振摇5min,放置5min后,将四氯化碳层移至另一分液漏斗中,加5ml蒸馏水,振摇5min,将水层转移至25ml容量瓶中,将四氯化碳层再用5ml蒸馏水萃取一次,水层合并于25ml容量瓶中,加入6mol/L盐酸5ml、12.25%聚乙烯醇溶液2.5ml、0.04%苯酚酮溶液10ml,用蒸馏水定容至25ml,摇匀后于室温下放置30min,在相同的条件下作空白对照,用紫外一可见分光光度计在507nm测吸光度。得到样品中生物机锗的含量,同时作回收率实验。以同样的方法测量灵芝子实体中生物锗的含量。

2 结果与分析

2.1 最佳条件的探讨

2.1.1 锗与苯酚酮最大吸收峰测定

移取锗标准(II)2ml与50ml容量瓶中依次加入苯酚酮(5ml),聚乙烯醇(2.5ml),缓冲液(20ml),定容至50ml,以空白试剂作参比,在分光光度计上扫描,见图1,此络合物在507nm处有最大吸收峰。

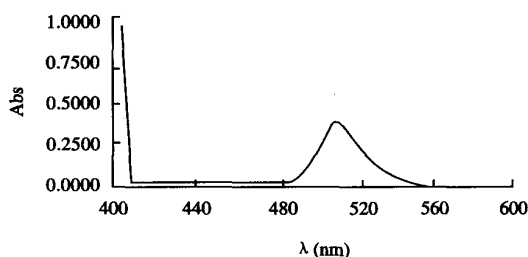


图1 锗与苯酚酮吸收峰

2.1.2 络合物稳定性测定

锗与试剂混匀,5min后在 $\lambda=507$ nm波长下测定,以空白液为参比,吸光度趋于稳定,吸光度在60min基本不变,时间与吸光度关系如图2。由实验结果可以看出此络合物在60min之内比较稳定。因此测定A值应在5~60min之内完成。

2.1.3 酸度影响

取12支50ml容量瓶,取2ml锗标准液(II)依闪加入苯酚酮(5ml),聚乙烯醇(2.5ml),以不同用量的氢氧化钠,在 $\mu=507$ nm以蒸馏水参比。以紫外一可见分光光

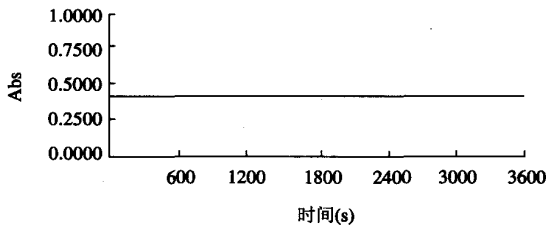


图2 吸光度与时间关系

度计测定吸光度，用精密数显酸度计测定酸度。作吸光度-酸度关系曲线，如图3。结果可知，在pH=3.6~4.5之间，吸光度值稳定，故我们选用pH4.003的缓冲液。

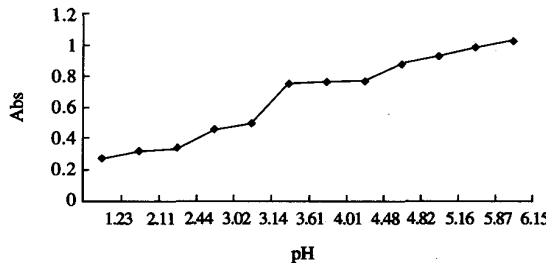


图3 吸光度与酸度关系

2.1.4 显色剂(苯酚)用量

取2ml 锆标准液(II)于7支50ml 容量瓶中，加入不同量的苯酚，在507 波长下，以蒸馏水为参比，测定吸光度，作吸光度与显色剂用量关系曲线，由图4 可知：显色剂用量在5~7ml 比较合适，我们用5ml 显色剂。

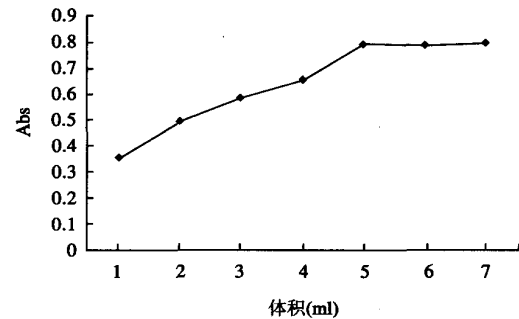
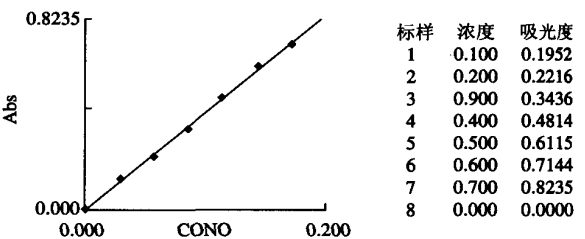


图4 吸光度与显色剂用量的关系

2.1.5 工作曲线的建立

取7支50ml 容量瓶分别精密吸取锆标准溶液(II)1~7ml，分别加入聚乙烯醇2.5ml；苯酚5.0ml；pH4.003 缓冲液20ml，用蒸馏水定容至刻度，混匀，放置5min 后，在分光光度计上507nm 测吸光度，作标准曲线，回归方程为 $C = -0.024 + 0.08373A_{507}$ 相关系数 $r = 0.9992$ 见图5。



一次: $[CONO] = \sum ki[Abs] (i=0-1) \quad r^2=0.9992$
 $K0=0.0824 \quad K1=0.8373 \quad K2=0.0000 \quad K3=0.0000 \quad K4=0.0000$

图5 锆标准曲线

2.2 样品测定

将预处理过的灵芝孢子和子实体样品，按工作曲线项止的步骤测定A 值如表1。

表1 灵芝孢子及子实体中有机锆含量的测定

样品	浓度 (μg/ml)	吸光度	含量 (μg/ml)	平均值 (μg/ml)
孢子	0.0359	0.0401	8.946	8.946
	0.0359	0.0400	8.945	
	0.0359	0.0401	8.946	
	0.0198	0.0208	4.929	
子实体	0.0198	0.0210	4.979	4.971
	0.0198	0.0211	5.004	

2.3 加样回收率实验

实验采和标准加样法测定回收率，分别在样品中添加锆标准液，按标准曲线项操作，计算回收率，结果见表2。

表2 加样回收率实验

样品	加标前浓 度(μg/ml)	加标后浓 度(μg/ml)	回收率 (%)	标准 偏差(%)	变异 系数(%)
孢子	0.0119	0.1561	98.14	0.332	1.6
	0.0203	0.2574	97.93		
	0.0220	0.3130	98.96		
	0.0063	0.1635	96.15		
子实体	0.0157	0.3331	96.98	0.384	1.9
	0.0269	0.5449	97.67		

3 结 论

由实验数据可以看出，灵芝孢子中生物锆的含量要比灵芝子实体中大很多，大约是子实体的1.80 倍。所以灵芝孢子在防癌抗癌、抗高血压、养颜等方面都比子实体有更大的作用。

由图3 我们可以清楚地看出，酸度对吸光度的影响是很大的，只有把酸度控制在pH3.6~4.5 的范围内锆与

蚕虫草与有关虫草活性成分检测比较

温 鲁¹, 尹起范², 唐玉玲¹, 夏 敏², 杨雁玲²

(1.淮阴师范学院生物系, 江苏 淮安 223001; 2.淮阴师范学院分析测试中心, 江苏 淮安 223001)

摘 要: 通过测定蚕虫草、蚕蛹草和冬虫夏草的腺苷、虫草素、虫草多糖和虫草酸, 发现以家蚕为寄主的蚕虫草, 虫草素的含量高达 12.59mg/g, 是同一菌种蚕蛹草的 4.45 倍, 同时虫草多糖是蚕蛹草的 2.68 倍; 与冬虫夏草相比, 除虫草素是其数百倍外, 腺苷也高达 4 倍之多, 是一种很有开发前景的虫草新资源。

关键词: 家蚕; 蛹虫草; 虫草素; 腺苷; 多糖; 虫草酸

Assay and Comparison of the Effective Compositions Produced in *Cordyceps Militaris* (*Bombyx Mori*)

WEN Lu¹, YIN Qi-Fan², TANG Yu-Ling¹, XIA Min², YANG Yan-Ling²

(1.Biological Science Department, Huaiyin Normal College, Huaian 223001, China;

2.Instrumental Analysis Center, Huaiyin Normal College, Huaian 223001, China)

Abstract: By assaying adenosine, cordycepin, polysaccharide, and cordyceps acid in *Cordyceps militaris* (*Bombyx mori*), *Cordyceps militaris*(pupa), and *Cordyceps sinensis*, the results showed that cordycepin production of 12.59mg/g in *Cordyceps militaris* (*Bombyx mori*) was 4.45-fold of that synthesized in *Cordyceps militaris* (pupa), while polysaccharide production was also 2.68-fold of that in *Cordyceps militaris* (pupa). Comparing with the *Cordyceps sinensis*, *Cordyceps militaris* (*Bombyx mori*) could produce 4-fold more of adenosine besides several hundred folds of cordycepin. Taking together, *Cordyceps militaris* (*Bombyx mori*) would be a new resource of medicine with good development potential.

Key words: *Bombyx mori*; *Cordyceps militaris*; cordycepin; adenosine; polysaccharide; cordyceps acid

中图分类号: R151.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)08-0155-03

收稿日期: 2003-11-17

作者简介: 温鲁, 男, 副教授, 研究方向为食用菌与相关保健品。

苯茚酮产生的络合物才相对比较稳定; 其颜色深度与锗的浓度之间呈线性关系, 利用这一性质可以进行比色。所以我用 pH=4.003 的缓冲溶解来控制酸度, 达到比较好的效果。

本实验用的是苯茚酮分光光度法, 通过实验可以体会到该法灵敏度高, 操作简便快捷, 是一种很好的测量锗含量的方法。从数据中可以看到, 回收率在 96.15%~98.96% 之间, 且变异系数较小, 表明本方法的底子干扰较小, 所测得的结果是可靠的。

用本文的方法测定生物锗具有简便、快速, 灵敏度高, 仪器简单等优点, 具有推广的价值。

参考文献:

- [1] Suzuki F, Brutkiewicz R R, Pollard R B. Ability of sera from mice treated with Ge-132, an organic germanium compound, to inhibit experimental murine ascites tumours[J]. Br J Cancer, 1985, 52(5): 757.
- [2] Miyamoto T K, Sugita N, Masumoto Y. A new Antibiotic methylgermanium porphyrin[J]. Chem Lett, 1983, 143(11).
- [3] 白明章, 耿立峰, 孙丽娟. 具有生物活性的有机锗化合物[J]. 化学通报, 1987, (11).
- [4] 王金锐, 郭玉元, 丁生大. 有机锗抗艾氏腹水瘤作用的初步研究[J]. 肿瘤防治研究, 1989, 16(2): 83.
- [5] Sandra G. Therapeutic effects of organic germanium[J]. Med Hypotheses, 1988, 26(3): 207.