

# 超微粉碎促进香菇粉 Ca、Fe、Zn 的溶出及消化吸收

薛淑静, 叶佳琪, 杨德, 卢琪, 史德芳, 范秀芝, 李露

(湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 国家食用菌加工技术研发分中心, 湖北省农业科技创新中心农产品加工分中心, 湖北武汉 430064)

**摘要:** 对超微香菇盖粉, 超微香菇柄粉的 Ca、Fe、Zn 不同形态溶出量, 基于体外消化模型生物可利用性以及基于正辛醇吸收模型的分配系数进行了评价, 并和相应的粗粉(均为 60 目)进行了对比。结果表明: 超微粉碎能够显著提升香菇盖粗粉、香菇柄粗粉的 Ca、Fe、Zn 水溶出率、Ca 可溶态含量, 香菇柄粗粉的 Fe 可溶态含量, 香菇盖粗粉的 Zn 可溶态含量 ( $p < 0.05$ ); Ca、Fe、Zn 的有机态、蛋白结合态、多糖结合态均有不同程度的提高。超微香菇盖粉、超微香菇柄粉, 经过体外胃、肠消化后, Zn 的生物利用率分别为 80.38%、86.77%, Ca 的生物利用率分别为 56.41%、61.41%, Fe 的生物利用率分别为 13.46%、22.17%, 超微粉碎可以显著提高香菇盖粗粉、香菇柄粗粉 Ca、Zn 生物利用率 ( $p < 0.05$ ); 同时显著促进了香菇柄粗粉 Ca、Fe、Zn 的吸收 ( $p > 0.05$ ), 而对于香菇盖来说, 超微粉碎只能显著提高 Ca、Zn 的吸收 ( $p > 0.05$ )。试验结果为香菇产品的开发和微量元素摄入提供了理论支撑。

**关键词:** 香菇; 超微粉碎; 微量元素; 形态分析; 生物利用率

文章编号: 1673-9078(2021)07-176-183

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1120

## Ultrafine Grinding Improves the Dissolution Contents, Digestion and Absorption of Ca, Fe and Zn in *Lentinula edodes* Powders

XUE Shu-jing, YE Jia-qi, YANG De, LU Qi, SHI De-fang, FAN Xiu-zhi, LI Lu

(Institute of Agro- Products Processing and Nuclear-Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, National R&D Center For Edible Fungi Processing, Agricultural Products Processing Subcenter of Hubei Agricultural Science & Technology Innovation Center, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** The dissolution amounts of Ca, Fe and Zn in the cover powder and stalk powder of *Lentinula edodes*, the bioavailability based on *in vitro* digestion model and the partition coefficient based on n-octanol absorption model were evaluated, and compared with the corresponding coarse powder (all 60 mesh). The results showed that the water dissolution rates of Ca, Fe and Zn and the soluble Ca contents were increased in the ultrafine powers from *Lentinus edodes* caps and stems ( $p < 0.05$ ). The soluble Fe contents in the ultrafine stems powers and the soluble Zn contents in the ultrafine cap powders were significantly higher than those in the corresponding crude powders. The dissolution contents of polysaccharide and protein-bound Ca, Fe and Zn were improved to some extents. The order of accessibility of the three elements in gastric and gastrointestinal digestive fluids *in vitro* was  $Zn > Ca > Fe$ . The average accessibility of Zn in the ultrafine caps and stems powers was 80.38% and 86.77%, respectively, and that of Ca was 56.41% and 61.41%, respectively, while that of Fe was 13.46% and 22.17%, respectively. In comparison with crude powders, ultrafine grinding powders resulted in significant higher Ca and Zn accessibility, and higher partition coefficients were observed for Ca, Fe, Zn from ultrafine stem powders powers and Ca, Zn from ultrafine cap powders powers ( $p < 0.05$ ). The results could be the basis of product development of *Lentinula edodes* and Ca, Fe, Zn intakes.

**Key words:** *Lentinus edodes*; ultrafinegrinding; trace elements; speciation analysis; bioavailability

引文格式:

薛淑静,叶佳琪,杨德,等.超微粉碎促进香菇粉 Ca、Fe、Zn 的溶出及消化吸收[J].现代食品科技,2021,37(7):176-183

XUE Shu-jing, YE Jia-qi, YANG De, et al. Ultrafine grinding improves the dissolution contents, digestion and absorption of Ca, Fe and Zn in *Lentinula edodes* powders [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 176-183

收稿日期: 2020-12-02

基金项目: 湖北省重点研发计划项目(2020BBB086); 湖北省农业科技创新中心资助项目(2020-6520-000-001-033)

作者简介: 薛淑静(1980-), 女, 博士生, 副研究员, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 李露(1962-), 女, 正高级高级工程师, 研究方向: 化学

香菇 (*Lentinula edodes*), 担子菌亚门 (Basidiomycotina) 伞菌属, 世界第二大栽培食用菌<sup>[1]</sup>, 我国产量最大的食用菌。味道鲜美, 营养丰富, 活性物质有助于抗肿瘤、抗癌、降血压等<sup>[2]</sup>。食用菌被认为是富含矿物质的产品<sup>[3]</sup>。与维管植物相比, 食用菌即使生长在低金属含量的环境中, 也会积累高浓度的矿物质元素<sup>[4]</sup>。郭锐等<sup>[5]</sup>对国内不同地区部分野生香菇中五种矿物质元素含量进行了测定, 钙、锌、铁含量均居前三位。几乎所有的代谢、发育和生长过程, 良好的健康和预防矿物质元素缺乏相关的疾病都需要摄入足够的矿物质元素<sup>[6]</sup>。Ca 是人体的第五大营养元素, 在骨骼发育、肌肉收缩、神经传导、酶调节细胞等方面有重要的作用<sup>[7]</sup>。铁和锌, 人体必需的微量元素, 在生物和分子水平上可以作为酶的辅基或代谢反应的辅因子<sup>[8]</sup>。

然而, 矿物质元素在人体中的作用很大程度取决于消化系统中的生物可利用率以及生物利用率。生物可利用率是指给定元素在摄入后, 从食物基质中释放并在胃肠中溶解的部分, 通常是酶分解的结果, 一般表示为释放营养素占总营养素的百分比<sup>[9]</sup>。生物利用率是指人体循环系统可获得的分量<sup>[10]</sup>。食品基质中矿物质元素含量高, 并不意味着其生物可利用率、生物利用率高。不同的元素形态, 不同的速度扩散和反应, 生物利用率不同<sup>[11]</sup>。食品基质的不同成分, 物理化学性质以及加工方法等因素都有可能影响矿物质元素的消化吸收<sup>[12]</sup>。林路秀等<sup>[13]</sup>人研究发现, 干燥和蒸煮均对香菇中微量元素的生物可利用率影响显著。

超微粉碎是一种将物料加工成微米、超微米甚至纳米大小粉末 (100  $\mu\text{m}$ ~1 nm) 的技术<sup>[14]</sup>。将香菇盖或香菇柄通过超微粉碎加工成粉状, 进一步加工成调味品、饼干、馒头、面包等食品, 有效扩展了香菇盖及香菇柄的使用范围。近几年, 此方面的研究也得到了科研者的关注。如高虹等<sup>[15]</sup>研究得出超微粉碎较普通粉碎的香菇柄粉具有更好的流动性, 持水力、持油力等理化性质有了明显的提高。ZHANG Zi-pei 等<sup>[16]</sup>研究得出超微粉碎可以提升香菇盖和柄的蛋白质和多糖的溶出率。超微粉碎技术不仅仅提高大分子的溶出, 还能提高小分子成分的溶出, 如咖啡因<sup>[17]</sup>、三萜<sup>[18]</sup>等。SINGH 等<sup>[19]</sup>发现低温研磨的超微辣椒粉中 K、Ca 和 Fe 含量明显提升。而有关超微香菇粉矿物质元素溶出及消化吸收的研究几乎没有。

体外消化模型因方便、可重复性、便于取样、没有道德限制等优点, 被广泛用于研究食品或药品的胃肠行为<sup>[20]</sup>。正辛醇的结构和人体内的碳水化合物和脂肪类似, 可用分配系数来评价矿物质元素的脂溶性和

吸收性, 分配系数即醇溶态元素含量和水溶态元素含量的比率<sup>[21]</sup>。本文以香菇盖、柄为原料, 对比了超微粉和粗粉中不同形态的 Ca、Fe 及 Zn 溶出量的差异, 并进一步通过体外消化和正辛醇吸收模型分析了超微粉碎对其 Ca、Fe 及 Zn 消化吸收的影响, 以期对香菇产品的开发和微量元素摄入提供数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

香菇盖、香菇柄粗粉及超微粉香菇 (湖北省十堰伏龙山食品有限公司提供) 干燥后, 香菇盖和柄分别粉碎, 过 60 目筛, 取部分 60 目筛下物, 超微粉碎 10 min, 即得到 60 目香菇盖粉, 60 目香菇柄粉, 香菇盖超微粉, 香菇柄超微粉四种试验原料。

D-101 大孔吸附树脂, 安徽三星树脂科技有限公司; 1000  $\mu\text{g/mL}$  Fe、Ca、Zn 标准储备液, 国家标准物质中心; 硝酸、过氧化氢、丙酮、无水乙醇、盐酸、氢氧化钠、正辛醇 (分析纯)、柠檬酸钠、柠檬酸、乳酸、乙酸、氯化钠, 国药集团化学试剂有限公司; 胃蛋白酶 (30000 u/g)、胰蛋白酶 (4000 u/g)、猪胆粉, 上海源叶生物科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

LG-500A 型植物粉碎机, 瑞安百信药机械厂; SQW-100DF-超微粉碎机, 济南易辰超微粉碎技术有限公司; RE-52AA-旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; ME204-分析天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; TAS-990-原子吸收仪, 广东天瑞仪器有限公司; XSP-63XDV-荧光显微镜, 上海光学仪器厂; HZ150L-恒温培养摇床, 武汉瑞华仪器设备有限责任公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 显微观察与粒径分析

分别对香菇盖、柄粗粉和超微粉 4 种试验样品进行显微观察和粒径分析 (湿法分散)。

#### 1.3.2 香菇粉中 Ca、Fe、Zn 不同形态的溶出

##### 1.3.2.1 水提液的制备及元素含量的测定

分别取四种香菇粉 5.0 g, 按照 1:60 的比例加入超纯水, 90  $^{\circ}\text{C}$  下提取 3 h, 冷却后, 6000 r/min 离心 15 min, 所得的上清液为水提液, 按照 1.3.5 进行消解和测定 Ca、Fe、Zn 含量。

##### 1.3.2.2 可溶态与悬浮液态的分离及含量的测定

参考陈安徽等<sup>[22]</sup>方法, 采用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤 1.3.2.1 的水提液, 分离出可溶态溶液和悬浮液, 然

后分别按照 1.3.5 进行消解和测定 Ca、Fe、Zn 含量。

### 1.3.2.3 无机态、有机态的分离及含量的测定

参考陈安徽等<sup>[22]</sup>方法。取可溶态溶液 5.0 g, 过 D-101 大孔吸附树脂, 用 1%硝酸溶液以 3.0 mL/min 的流速洗涤树脂, 收集洗出液, 得到的无机态溶液, 按照 1.3.5 进行消解和测定 Ca、Fe、Zn 含量, 利用可溶态溶液中金属元素含量减去无机态溶液中金属元素的含量, 计算出有机态溶液中金属元素含量。

表 1 体外胃、肠消化液成份

Table 1 Compositions of gastric and intestinal digestive fluids

消化液	成分/(L <sup>-1</sup> )	pH
G 消化液	1.25 g 胃蛋白酶, 0.5 g 柠檬酸钠, 0.5 g 柠檬酸, 0.42 mL 乳酸, 0.5 mL 乙酸, 8.77 g 氯化钠	2.5
GI 消化液	0.175 g 猪胆粉, 0.05 g 胰蛋白酶	7.0

表 2 仪器工作条件

Table 2 Instrument working conditions

元素	波长/nm	通带/nm	燃气流量/(L/min)	灯电流/%	燃烧器高/mm
Fe	248.3	0.2	1.4	95	7.0
Zn	213.9	0.5	1.2	97	7.0
Ca	422.7	0.5	1.5	100	11.0

### 1.3.3 香菇粉中 Ca、Fe、Zn 元素生物可利用率

体外消化模型参考 ZHOU Fei-zhou 等<sup>[24]</sup>, 并加以修改。生物可利用率的测定分为体外胃消化 (G) 和胃肠消化 (GI) 两个阶段。G 阶段: 分别称取四种试验样品各 0.5 g, 加入 50 mL G 消化液 (pH 2.5), 37 °C 震荡 (150 r/min) 2 h, 完成体外胃消化。将体外胃消化液调节 pH 为 7.0, 中止酶反应, 取上清液 5 mL 作为 G 消化物, -18 °C 保存待测。GI 阶段: 取剩余消化物 (pH 7.0), 加入 5 mL GI 消化液, 37 °C 振荡 (150 r/min) 4 h, 完成体外肠消化。体外肠消化液在冰浴中冷却, 中止酶反应, 取上清液, -18 °C 保存待测。G 消化液和 GI 消化液如表 1 所示。以 G 消化液和 GI 消化液为空白对照, 按照 1.3.5 测定元素含量。生物可利用率 (%) 表示为体外消化液上清液中元素质量/样品中元素质量。

### 1.3.4 香菇粉中 Ca、Fe、Zn 的体外吸收

香菇粉中 Ca、Fe、Zn 的体外吸收测定采用正辛醇吸收模型, 参考 LI Shun-xing 等<sup>[21]</sup>并加以修改。正辛醇吸收模型的制备: 将正辛醇和超纯水以 1:10 的比例混合摇床振荡 2 h, 震速 160 r/min。倒入分液漏斗中, 避光常温静置 12 h, 下层为被醇饱和的水, 上层为被水饱和的醇。正辛醇吸收模型的体外吸收: 将胃和肠的提取液的可溶态样品 1 mL 分别加入 50 mL 离心管中, 加入 20 mL 被醇饱和的水和 1 mL 被水饱和的醇, 37 °C, 振速 250 r/min, 振摇 5 h, 然后 11000 r/min, 离心 20 min, 分为水相和正辛醇相。分别按 1.3.5 进行消解和测定, 得到水溶态元素含量和醇溶态元素

### 1.3.2.4 蛋白结合态溶液的制备及含量的测定

参考 KARADJOVA 等<sup>[23]</sup>方法略作改进, 取 1.3.2.2 分离的可溶态溶液 5 mL, 加入 10 mL 丙酮混合均匀, 4000 r/min 离心 10 min, 弃上清液, 加入 5 mL 超纯水, 超声溶解后, 得到蛋白结合态溶液。按照 1.3.5 进行消解和测定 Ca、Fe、Zn 含量。

### 1.3.2.5 多糖结合态溶液制备及元素含量的测定

同 1.3.2.4, 但将丙酮替换成乙醇。

含量。通过计算, 得到对应元素醇溶态元素含量/水溶态元素含量的比率, 即分配系数。元素的分配系数越高, 代表该元素的脂溶性越好, 越利于人体吸收<sup>[21]</sup>。

### 1.3.5 Fe、Zn、Ca 元素含量测定

粉状样品: 取 0.5 g 样品于消化管中, 加入 10 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢。溶液样品: 取 5 mL 样品于消化管中, 加入 15 mL 浓硝酸和 3 mL 过氧化氢。消化条件: 140 °C 消解 1 h、180 °C 消解 1 h、250 °C 消解 2 h。将消化后的样品倒入烧杯中放在电炉上 (带石棉网), 在通风橱内蒸发近干后用 1% 的硝酸溶液定容至 25 mL。采用原子吸收法进行元素含量的测定, 原子吸收仪工作条件如表 2。

### 1.3.6 数据统计与分析

采用 SPSS 17.0 统计分析试验数据, 计算标准偏差, 数据结果以平均值±标准偏差表示, 并进行单因素方差分析, 采用 *t* 检验, 显著水平 *p* 为 0.05。Origin 9.0 进行作图分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 显微观察与粒径分析

由图 1 可知, 香菇盖, 香菇柄粗粉 (60 目) 存在较大的菌丝体片段, 长短、粗细分布不均匀。而香菇盖、柄超微粉菌丝纤维短、小, 呈较均匀的分布, 细胞壁破碎较完全。为了解四种样品的粒径, 对其进行了粒径分析, 结果见表 3。经过超微粉碎后, 香菇盖、

香菇柄粗粉粒径降低达 3.5~4.5 倍, 粒度更加均匀。

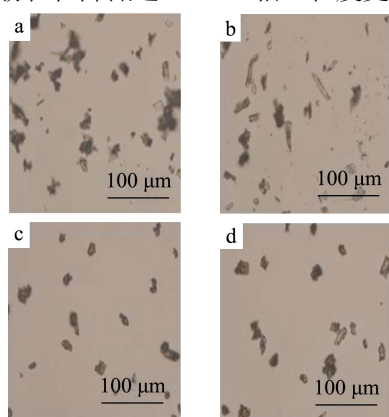


图 1 香菇盖粗粉(a)、香菇柄(b)粗粉以及相应的超微粉(c、d)显微形态图

Fig.1 Microscopic configuration of crude and ultrafine powders of *Lentinus edodes*

## 2.2 香菇粉中 Ca、Fe、Zn 不同形态的溶出

分别对香菇盖粗粉(60目)、香菇盖超微粉、香菇柄粗粉(60目)、香菇柄超微粉不同形态的 Ca、Fe、Zn 进行分离并测定, 其结果分别见表 4~6。从总量上看, 无论香菇盖、还是香菇柄, Fe 含量最高、Zn 含量次之、Ca 含量最低。这与张文等人<sup>[25]</sup>研究结果一致。从水溶出率、可溶态来看, Zn 含量最高、Ca 含量次之、Fe 含量最低。这与陈琛等人研究的灰树花中铁元素在水溶液中的提取率高达 72.7%不同<sup>[26]</sup>。这可能是由于不同的原料, 铁的结合方式不一样, 导致溶出量差异大。

从表 4 中可以看出, 香菇柄粉 Ca 总量高于香菇盖粉。香菇盖粗粉、香菇柄粗粉的水提液溶出率分别为 59.13%、60.69%; 经过超微粉碎后, 溶出率分

别增加了 17.65%、23.22%。同时, 超微粉碎也提高了 Ca 可溶态含量, 香菇盖粉、香菇柄粉分别提高了 37.92%、46.14%。超微粉碎提高了香菇盖, 香菇柄粉多糖结合态和蛋白结合态 Ca 含量, 蛋白结合态占有有机态含量比相对应的粗粉分别增加了 5.97%、3.62%, 多糖结合态占有有机态含量分别增加了 4.08%、5.26%。表 5 显示, Fe 总量高于 Ca, 其中香菇盖粉 Fe 总量高于香菇柄粉。无论香菇盖还是香菇柄, 粗粉还是超微粉, Fe 的水溶出率都较低, 在 31.86%~35.11%之间。但超微香菇柄粉可溶态 Fe 含量较 60 目香菇柄粉有了显著性提高 ( $p < 0.05$ ), 提高量达 74.83%, 但超微粉碎后的香菇盖粉可溶态 Fe 含量没有显著性变化 ( $p > 0.05$ )。超微后香菇盖粉, 香菇柄粉多糖结合态、蛋白结合态 Fe 含量有所升高, 蛋白结合态占有有机态比率分别提高 12.71%、22.20%, 多糖结合态占有有机态比率分别提高 4.66%、11.82%。从表 6 可以看出, 香菇盖 Zn 含量高于香菇柄。无论香菇盖还是香菇柄, 粗粉还是超微粉, Zn 溶出率较高, 在 88.21%~91.69%之间。60 目粉香菇盖, 香菇柄可溶态 Zn 含量占水提液的 81.78%、74.47%, 经过超微粉碎后, 可溶态 Zn 含量占水提液含量的 85.85%、80.90%, 分别提高了 4.98%、8.63%。超微粉碎对香菇柄蛋白结合态 Zn 含量提高显著 ( $p < 0.05$ ), 对香菇盖多糖结合态 Zn 含量明显提高 ( $p < 0.05$ ), 两者占有有机态含量分别提高了 5.39%、14.07%; 但对香菇盖蛋白结合态 Zn 含量, 对香菇柄多糖结合态 Zn 含量影响不明显。金属离子对食用菌多糖的抗氧化活性及抗肿瘤活性具有重要的影响<sup>[27,28]</sup>, 超微粉碎显著提升了 Ca、Fe、Zn 多糖结合态含量, 这将对香菇多糖功效的研究提供一定的依据。

表 3 香菇盖、香菇柄粗粉及超微粉粒径 (μm)

Table 3 Particle size of crude and ultrafine powders of *Lentinus edodes*

项目	香菇盖粗粉	香菇盖超微粉	香菇柄粗粉	香菇柄超微粉
中位粒径 $D_{50}$	42.30±7.62	11.23±1.26	41.10±6.56	9.08±0.98

表 4 香菇粉 Ca 的不同形态溶出量 (μg/g)

Table 4 The dissolution contents of various species of Ca in *Lentinula edodes* powders

元素	60 目香菇盖粉	60 目香菇柄粉	超微香菇盖粉	超微香菇柄粉
总含量	137.79±0.86 <sup>a</sup>	144.53±1.26 <sup>b</sup>	150.42±0.46 <sup>c</sup>	153.75±0.54 <sup>d</sup>
水提液	81.48±1.25 <sup>a</sup>	87.71±1.04 <sup>b</sup>	104.65±2.26 <sup>c</sup>	114.97±1.96 <sup>d</sup>
可溶态	52.06±1.00 <sup>a</sup>	57.89±1.70 <sup>b</sup>	71.80±2.26 <sup>c</sup>	84.60±0.87 <sup>d</sup>
悬浮态	29.43±1.00 <sup>a</sup>	29.82±1.16 <sup>a</sup>	32.85±1.79 <sup>a</sup>	30.37±2.81 <sup>a</sup>
无机态	41.36±1.54 <sup>b</sup>	36.02±1.32 <sup>a</sup>	42.78±1.89 <sup>b</sup>	51.22±2.78 <sup>c</sup>
有机态	10.96±1.56 <sup>a</sup>	21.24±1.20 <sup>b</sup>	30.52±1.54 <sup>c</sup>	35.85±1.03 <sup>d</sup>
蛋白结合态	3.89±0.41 <sup>a</sup>	8.97±1.01 <sup>b</sup>	11.48±1.25 <sup>c</sup>	15.57±1.96 <sup>c</sup>
多糖结合态	4.73±1.44 <sup>a</sup>	9.27±0.76 <sup>b</sup>	13.70±0.71 <sup>c</sup>	16.28±0.74 <sup>d</sup>

注: 同行不同小写字母表示差异显著 ( $p < 0.05$ ), 下同。

表 5 香菇粉中 Fe 元素不同形态溶出量 ( $\mu\text{g/g}$ )Table 5 The dissolution contents of various species of Fe in *Lentinula edodes* powders

元素形态	60 目香菇盖粉	60 目香菇柄粉	超微香菇盖粉	超微香菇柄粉
总含量	373.36±0.72 <sup>b</sup>	233.64±1.10 <sup>a</sup>	421.70±1.25 <sup>c</sup>	369.27±3.25 <sup>b</sup>
水提液	118.96±1.77 <sup>b</sup>	76.94±0.25 <sup>a</sup>	149.01±4.33 <sup>d</sup>	129.66±3.03 <sup>c</sup>
可溶态	26.55±2.23 <sup>a</sup>	38.06±1.29 <sup>b</sup>	31.63±1.92 <sup>a</sup>	66.54±0.43 <sup>c</sup>
悬浮态	92.41±1.09 <sup>c</sup>	38.88±1.01 <sup>a</sup>	117.38±2.23 <sup>d</sup>	63.13±2.16 <sup>b</sup>
无机态	13.55±2.06 <sup>a</sup>	22.45±2.97 <sup>b</sup>	14.30±1.60 <sup>a</sup>	36.15±1.52 <sup>c</sup>
有机态	12.01±1.05 <sup>a</sup>	14.80±1.88 <sup>a</sup>	19.32±0.94 <sup>b</sup>	26.93±0.93 <sup>c</sup>
蛋白结合态	4.98±0.43 <sup>a</sup>	5.82±1.02 <sup>a</sup>	9.03±0.25 <sup>b</sup>	12.94±0.43 <sup>c</sup>
多糖结合态	4.33±0.85 <sup>a</sup>	4.05±0.66 <sup>a</sup>	7.29±1.16 <sup>b</sup>	8.66±0.65 <sup>b</sup>

表 6 香菇粉中 Zn 元素不同形态溶出量 ( $\mu\text{g/g}$ )Table 6 The dissolution contents of various species of Zn in *Lentinula edodes* powders

元素形态	60 目香菇盖粉	60 目香菇柄粉	超微香菇盖粉	超微香菇柄粉
总含量	255.58±0.13 <sup>b</sup>	189.08±1.51 <sup>a</sup>	286.06±0.54 <sup>c</sup>	259.85±0.78 <sup>b</sup>
水提液	233.97±0.63 <sup>b</sup>	169.33±0.24 <sup>a</sup>	262.29±0.41 <sup>c</sup>	229.21±1.96 <sup>b</sup>
可溶态	191.34±0.83 <sup>b</sup>	126.10±4.74 <sup>a</sup>	225.17±0.71 <sup>c</sup>	185.42±1.04 <sup>b</sup>
悬浮态	42.63±1.33 <sup>a</sup>	43.23±4.88 <sup>a</sup>	37.13±0.83 <sup>a</sup>	43.78±6.07 <sup>a</sup>
无机态	101.67±1.67 <sup>b</sup>	67.65±2.18 <sup>a</sup>	109.34±0.60 <sup>b</sup>	104.94±1.43 <sup>b</sup>
有机态	96.67±1.65 <sup>c</sup>	59.38±2.31 <sup>a</sup>	116.49±1.26 <sup>d</sup>	78.48±2.06 <sup>b</sup>
蛋白结合态	48.29±2.24 <sup>b</sup>	30.20±1.80 <sup>a</sup>	52.83±0.48 <sup>b</sup>	42.07±1.49 <sup>c</sup>
多糖结合态	39.04±1.09 <sup>b</sup>	25.58±3.10 <sup>a</sup>	53.66±1.26 <sup>c</sup>	28.42±1.41 <sup>a</sup>

### 2.3 香菇粉 Ca、Fe、Zn 的生物可利用率

香菇粉体外胃、胃肠消化液中 Ca、Fe、Zn 生物可利用率见图 2 (G、GI)。三种元素在体外胃液、胃肠液的生物可利用率的大小顺序为 Zn>Ca>Fe ( $p<0.05$ )。这与三种元素在水提液中溶出率、可溶态含量大小顺序一致。从图 2 (G) 可以看出, 经过超微粉碎后, Zn, Ca 生物可利用率有了明显提高, 其中香菇盖粉 Zn, Ca 分别提高了 7.36%、12.16%; 香菇柄粉分别提高了 8.72%、29.39%。Fe 的生物可利用率显著低于另外两种元素, 同时超微粉碎对其生物可利用率无显著性改变 ( $p<0.05$ )。从图 2 (GI) 可以看出, 香菇粉三种元素在体外胃肠消化液的生物可利用率依然表现为 Zn>Ca>Fe ( $p<0.05$ )。经过超微粉碎后, 香菇盖粗粉, 香菇柄粗粉 Ca 的生物可利用率分别提高了 8.31%、32.63%, Zn 元素生物可利用率无显著性改变 ( $p>0.05$ ); Fe 元素的生物可利用率明显低于另外两种元素, 同时超微粉碎对其生物可利用率无显著性改变的影响。

Ca、Fe、Zn 等元素的生物可利用率与食品基质中的相应元素的“抗营养剂”密切相关, “抗营养剂”包括植酸盐、草酸盐、膳食纤维和其他与 Ca、Fe、Zn 等有高亲和力的化合物<sup>[7]</sup>。如某些蔬菜中某些矿物质元

素的生物利用率低很可能是由于这些矿物质与膳食纤维的结合, 另外蛋白质、多酚和植酸盐, 也会影响元素与膳食纤维的结合<sup>[29]</sup>。香菇盖、香菇柄中的膳食纤维在化学组成、不溶性/可溶性膳食纤维的比例、颗粒大小和理化特性方面有很大差异。因此在 Ca、Fe、Zn 的生物利用率方面差异明显。超微粉碎有可能不同程度破坏了元素与“抗营养剂”的络合关系, 从而改变了生物利用率。香菇柄中的不溶性膳食纤维比率大于香菇盖, 超微香菇盖粉粒度大于香菇柄超微粉, 超微粉碎对香菇柄粗粉 Ca、Fe、Zn 的生物利用率影响大于香菇盖, 推测超微粉碎由于破坏了香菇中不溶性膳食纤维与 Ca、Fe、Zn 的络合, 而提升了其生物利用率。这部分还需要进一步研究。

超微粉碎后的香菇盖粉, 香菇柄粉, 经过体外胃肠消化后, Zn 的生物利用率分别为 80.38%、86.77%, 而干燥蔬菜的平均生物利用率为 26%<sup>[29]</sup>; 香菇盖粉 Fe 的生物利用率为 13.46%, 香菇柄粉为 22.17% 而干燥蔬菜的生物利用率为 21%<sup>[29]</sup>; Ca 的生物利用率分别为 56.41%和 61.41%, 而香蕉干中钙的平均生物利用率为 12.2%, 木瓜干为 22.9%, 苹果干为 52%<sup>[7]</sup>, 从这些对比数据可以看出, 香菇盖、香菇柄 Zn、Ca 的生物利用率较一般的蔬菜、水果好。

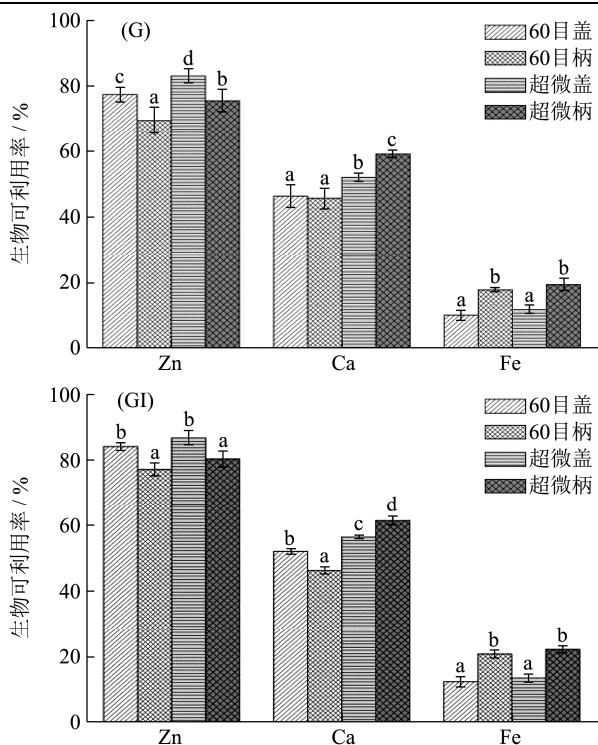


图2 香菇粉体外胃、胃肠消化液中Ca、Fe、Zn生物可利用度  
Fig.2 Ca, Fe and Zn bioaccessibility (%) in the gastric (G) and gastrointestinal (GI) digestive fluids of *Lentinula edodes* powders

注：不同小写字母表示同一元素含量各样品间差异显著 ( $p < 0.05$ ), 下同。

### 2.4 香菇粉中Ca、Fe、Zn的体外吸收

香菇粉体外胃液、胃肠液中Ca、Fe、Zn的体外吸收见图3(G、GI)。从图3(G)可以看出, 经过胃体外消化后, 超微香菇盖、香菇柄粉中Ca的分配系数比60目时, 明显升高, 分别提高了14.78%, 43.63%; 超微香菇盖粉Fe的分配系数变化不显著, 但超微香菇柄粉比粗粉(60目)提高了1.76倍; 超微前后, Zn的分配系数变化不显著 ( $p > 0.05$ )。这也就是说, 香菇粉经胃体外消化后, 以正辛醇模型来评价吸收, 超微粉碎可以显著促进香菇柄中Ca、Fe的吸收 ( $p > 0.05$ ); 而对于香菇盖来说, 超微粉碎只能显著提高Ca的吸收 ( $p > 0.05$ )。从图3(GI)可以看出, 经过胃肠仿生消化后, 超微香菇盖粉Ca、Fe的分配系数变化不显著, 但超微香菇柄粉比粗粉(60目)Ca、Fe分配系数分别提高了60.90%、110.53%; 超微前后, Zn的分配系数有了明显的变化, 香菇盖粉、香菇柄粉分别提高了53.33%、32.10%。这也就是说, 经过香菇粉经胃肠体外消化后, 以正辛醇模型来评价吸收, 超微粉碎可以显著促进香菇柄中Ca、Fe、Zn的吸收 ( $p > 0.05$ ); 而对于香菇盖来说, 超微粉碎只能显著提

高Zn的吸收 ( $p > 0.05$ )。

由于体外胃、肠消化阶段, pH值不同, 氢离子和氢氧化物浓度不同, 这会影响配位元素络合物的电荷性质和数量, 同时氢氧化物可能作为元素的配体, 引起竞争性配位反应。不同原料, 不同的元素, 不同的消化部位, 其分配系数有很大的不同, 这和LI Shun-xing等<sup>[21]</sup>研究结论一致。

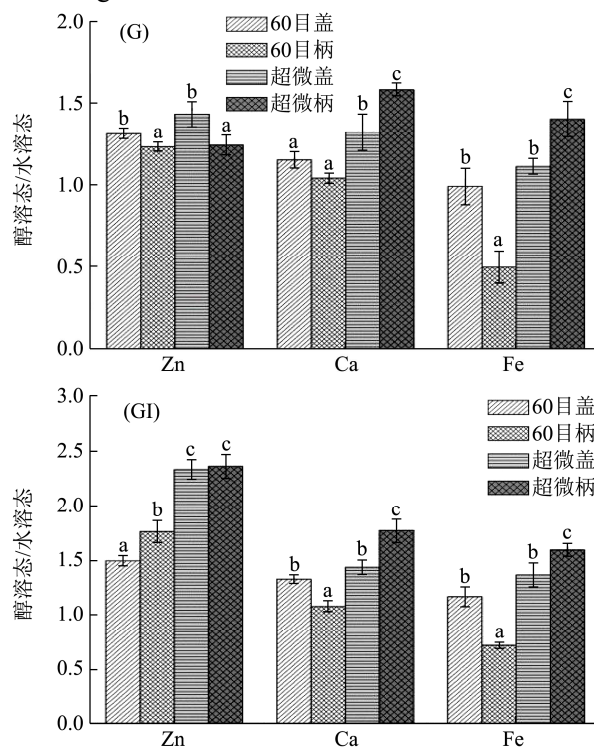


图3 香菇粉体外消化液中Ca、Fe、Zn正丁醇吸收模型分配系数

Fig.2 The partition coefficients of n-octanol-water absorption model of three elements from gastric (G) and gastrointestinal (GI) digestive fluids of *Lentinus edodes* powders

### 3 结论

3.1 超微粉碎可不同程度提高香菇粉中Ca、Fe、Zn的溶出。从总量来看,  $Fe > Zn > Ca$ ; 从水溶出率、可溶态来看,  $Zn > Ca > Fe$ 。Zn水溶出率最高, 香菇盖、柄粗粉(60目)平均为90.55%, 其次为Ca, 平均为59.90%, Fe最低, 平均为32.40%。超微粉碎能够显著提升香菇盖粗粉、香菇柄粗粉Ca、Fe、Zn的水溶出率, 其中以Ca水溶出率提高最为明显, 分别为17.65%, 23.22%; Ca可溶态含量, 超微香菇盖粉、超微香菇柄粉均有了显著性提高, Fe可溶态含量, 只有超微香菇柄粉有了显著性提高, Zn可溶态含量, 只有超微香菇盖粉有了显著性提高。同时, Ca、Fe有机态、蛋白结合态、多糖结合态, 超微香菇盖粉、超微香菇柄粉都有了显著性提高, Zn有机态、多糖结合态

也均有了显著性提高,但蛋白结合态只有超微香菇柄粉有了显著提高,这将对香菇多糖功效的研究提供一定的依据。

3.2 香菇粉中 Ca、Fe、Zn 在体外胃、胃肠消化液的生物可利用率的大小顺序为 Zn>Ca>Fe。这与三种元素水溶出率、可溶态含量顺序一致。香菇超微粉经过体外胃、胃肠液消化后, Ca 的生物可利用率较粗粉均有显著提升 ( $p>0.05$ ), 经过体外胃消化后, 香菇盖提高 12.16%, 香菇柄提高 29.39%, 经过体外胃、肠消化后, 香菇盖提高 8.31%, 香菇柄提高 32.63%; 经过体外胃消化后, Zn 的生物可利用率显著提高 ( $p>0.05$ ), 香菇盖提高 7.36%, 香菇柄提高 8.72%, 但经过胃、肠消化后, 无显著性改变 ( $p>0.05$ )。而超微粉碎对体外胃、胃肠液消化后, Fe 的生物可利用率均无显著性改变 ( $p>0.05$ )。超微粉碎后的香菇盖粉, 香菇柄粉, 经过体外胃肠消化后, Zn 的生物利用率分别为 80.38%、86.77%, Fe 的生物利用率分别为 13.46%、22.17%, Ca 的生物利用率分别为 56.41%、61.41%, 香菇盖、香菇柄 Zn、Ca 的生物利用率较一般的蔬菜、水果好。

3.3 以正辛醇模型来评价吸收, 超微粉碎可以显著促进体外消化胃液中 Ca 的吸收 ( $p>0.05$ ), 香菇盖、香菇柄分别提高 14.78%、43.63%, 但体外消化胃肠液中, 只有香菇柄超微粉中 Ca 的吸收有了显著性提高, 分配系数提高了 60.90%; Zn 的吸收只在体外消化胃肠液中有了显著性提高, 香菇盖、香菇柄分别提高了 53.33%、32.10%; Fe 的吸收只是香菇柄超微粉, 在体外胃、胃肠液均有了极其明显的提高, 体外胃液中提高了 110.53%, 体外胃肠液中提高了 124.43%。试验只是对香菇盖、柄粉中 Ca、Fe、Zn 的消化吸收进行了体外的模拟, 还需要对其进行进一步的动物、人体试验验证。

## 参考文献

- [1] TIAN Yu-ting, ZHAO Ying-ting, HUANG Ji-jun, et al. Effects of different drying methods on the product quality and volatile compounds of whole shiitake mushrooms [J]. Food Chemistry, 2016, 197: 714-722
- [2] XUE Zi-han, CHEN Yue, JIA Ya-nan, et al. Structure, thermal and rheological properties of different soluble dietary fiber fractions from mushroom *Lentinula edodes* Pegler residues [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 10-18
- [3] Haro Ana, Trescastro Antonio, Lara Luis, et al. Mineral elements content of wild growing edible mushrooms from the southeast of Spain [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 91: 1-8
- [4] Falandy Jerzy, Borovicka Jan. Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks [J]. Applied Microbiology & Biotechnology, 2013, 97(2): 477-501
- [5] 郭锐, 刘晓媛, 余正勇, 等. 国内不同地区部分野生香菇中矿物质元素的含量测定及比较 [J]. 安徽农业科学, 2019, 47(6): 191-192
- [6] GUO Rui, LIU Xiao-yuan, YU Zheng-yong, et al. Determination and comparison of mineral elements in some wild *Lentinous edodes* from different regions of China [J]. Journal Anhui Agriculture Science, 2019, 47(6): 191-192
- [7] Jeffrey Blumberg, Balz Frei, Victor Fulgoni, et al. Impact of frequency of multi-vitamin/multi-mineral supplement intake on nutritional adequacy and nutrient deficiencies in U.S.A adults [J]. Nutrients, 2017, 9(8): 849
- [8] Singh Poonam, Prasad Surendra. Determination of ascorbic acid and its influence on the bioavailability of iron, zinc and calcium in Fijian food samples [J]. Microchemical Journal, 2018, 139: 119-124
- [9] Kokkoris Vasilis, Massas Ioannis, Polemis Elias, et al. Accumulation of heavy metals by wild edible mushrooms with respect to soil substrates in the Athens metropolitan area (Greece) [J]. Science of the Total Environment, 2019, 685(10): 280-296
- [10] Mingroni Thais, Hamada Juliana, Dias Aleksandra, et al. *In vitro* evaluation of Ca, Cu, and Mg bioaccessibility in fresh and dried fruits [J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2019, 30(1): 108-115
- [11] Balasooriya Himali, Ajlouni Said, Dassanayake Kithsiri Bandara. Bioaccessibility of micronutrients in fresh and frozen strawberry fruits grown under elevated carbon dioxide and temperature [J]. Food Chemistry, 2019, 309: 125662
- [12] Lao Mireia, Companys Encarnació, WENG LI-ping, et al. Speciation of Zn, Fe, Ca and Mg in wine with the donnan membrane technique [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 1143-1150
- [13] WANG Chao, DUAN Han-ying, TENG Jiu-Wei. Assessment of microwave cooking on the bioaccessibility of cadmium from various food matrices using an *in vitro* digestion model [J]. Biological Trace Element Research, 2014, 160(2): 276-284
- [14] 林路秀, 刘凤娇, 黄玲凤, 等. 干燥与蒸煮对香菇中微量元素溶出率及吸收率影响 [J]. 分析科学学报, 2018, 34(6): 767-771
- [15] LIN Lu-xiu, LIU Feng-jiao, HUANG Ling-feng, et al.

- Influence of drying and cooking on the dissolution rate and absorptivity of trace elements in *Lentinula edodes* [J]. Journal of Analytical Science, 2018, 34(6): 767-771
- [14] GAO Wen-jie, CHEN Feng, WANG Xi, et al. Recent advances in processing food powders by using superfine grinding techniques: a review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2020, 19(2): 2222-2255
- [15] 高虹,史德芳,何建军,等.超微粉碎对香菇柄功能成分和特性的影响[J].食品科学,2010,31(5):40-43  
GAO Hong, SHI De-fang, HE Jian-jun, et al. Effect of superfine grinding on functional components and properties of *Lentinus edodes* Stems [J]. Food Science, 2010, 31(5): 40-43
- [16] ZHANG Zi-pei, SONG Hui-ge, PENG Zhen, et al. Characterization of stipe and cap powders of mushroom (*Lentinus edodes*) prepared by different grinding methods [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 109(3): 406-413
- [17] XIAO Wei-hua, ZHANG Yang, FAN Chong-xin, et al. A method for producing superfine black tea powder with enhanced infusion and dispersion property [J]. Food Chemistry, 2017, 214: 242-247
- [18] WANG Jia, LI Cong, PAN Wei-wei, et al. Ball milling improves extractability and antioxidant properties of the active constituents of mushroom *Inonotus obliquus* powders [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(10): 2193-2200
- [19] Singh Singam, Suranjoy Ghodki, Bhupendra M, et al. Effect of grinding methods on powder quality of king chilli [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, 12(3): 1686-1694
- [20] Minekus Mans, Alminger Marie, Alvito Paula, et al. A standardised static *in-vitro* digestion method suitable for food - an international consensus [J]. Food & Function, 2014, 6: 1113-1124
- [21] LI Shun-xing, Deng Nan-sheng, ZHENG Feng-ying. Effect of digestive site acidity and compatibility on the species, lipophilicity and bioavailability of iron, manganese and zinc in *Prunus persica* Batsch and *Carthamus tinctorius* [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2004, 14(2): 505-510
- [22] 陈安徽,巫永华,刘辉,等.利用超滤-原子吸收技术分析 3 种保健品中钙铁锌的存在形态[J].现代食品科技,2017,33(10): 254-261  
CHEN An-hui, WU Yong-hua, LIU Hui, et al. Speciation analysis of calcium, iron, and zinc in three kinds of health-care food by ultrafiltration-atomic [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(10): 254-261
- [23] Karadjova Irina, Izgi Belgin, Gucer Seref. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry [J]. SpectrochimicaActa Part B: Atomic Spectroscopy, 2002, 57(3): 581-590
- [24] ZHOU Fei, PENG Qin, WANG Min, et al. Influence of processing methods and exogenous selenium species on the content and *in vitro* bioaccessibility of selenium in *Pleurotus eryngii* [J]. Food Chemistry, 2020, 338(15): 127661
- [25] 张文,张金莲.食用香菇中微量元素含量分析[J].微量元素与健康研究,2004,21(4):36-37  
ZHANG Wen, ZHANG Jin-lian. Analyze on the content of trace elements in *Lentinus edodes* [J]. Studies of Trace Elements and Health, 2004, 21(4): 36-37
- [26] 陈琛,苏珂,陈贵堂,等.灰树花中铁的存在形态分析[J].食品科学,2013,34(22):189-192  
CHEN Chen, SU Ke, CHEN Gui-tang, et al. Speciation of iron in *Grifola frondosa* [J]. Food Science, 2013, 34(22): 189-192
- [27] XU Nuo, GAO Zheng, ZHANG Jian-jun, et al. Hepatoprotection of enzymatic-extractable mycelia zinc polysaccharides by *Pleurotus eryngii* var. *tuoliensis* [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157(10): 196-206
- [28] 钱怡霖,汪东风,范明昊,等.多糖中金属离子对其抗氧化活性及抗肿瘤活性的影响[J].中国食品学报,2020,20(2):52-60  
QIAN Yi-lin, WANG Dong-feng, FAN Ming-hao, et al. Effects of metal ions in polysaccharides on their antioxidant activity and antitumor activity [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(2): 52-60
- [29] Emanuelli Do Nascimento da Ilva, Heerdt Gabriel, Cidade Mirla, et al. Use of *in vitro* digestion method and theoretical calculations to evaluate the bioaccessibility of Al, Cd, Fe and Zn in lettuce and cole by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2015, 119: 152-158