

## 樹材栽培靈芝實體中銻元素之分光光譜分析

王振瀾

### 摘要

本實驗應用分光光譜分析法測定15種試材之銻含量。試材包括段木樹材5種, 栽培之鐵杉靈芝5種, 栽培之赤芝4種及天然赤芝1種。所使用之呈色劑有笨次倫(PF)及橡素磺酸(QA)2種, 笨夫倫則以PVA及CTAB 2種擴散劑分別配合應用。

分析結果顯示, 樹材含銻量(ug/g)順序為紅豆櫟(0.78), 瑞芳楠(0.72), 摩鹿加合歡(0.58), 相思櫟(0.55), 單刺櫟(0.13)。含銻量較高之5種栽培靈芝順序為瑞芳楠之赤芝(10.3), 紅豆櫟之鐵杉靈芝(8.73), 相思樹之赤芝(7.35), 瑞芳楠之鐵杉靈芝(7.20)及相思櫟之鐵杉靈芝(5.15)。天然赤芝則含9.33ug/g, 僅次於瑞芳楠赤芝。

比較樹材及栽培靈芝之銻含量(紅豆櫟未生長赤芝), 得知樹材含銻量與所栽培之靈芝銻含量之間具有正相關性, 而相同樹材所栽培之赤芝則較鐵杉靈芝含銻量高。

關鍵詞: 分光光譜分析法, 銻含量, 呈色劑, 擴散劑, 段木樹材, 栽培靈芝。

王振瀾 1990. 樹材栽培靈芝實體中銻元素之分光光譜分析. 林業試驗所研究季刊, 6(1):7-19

### The Analysis of Germanium in Ganoderma Basidiocarp Cultivated with Logs

Chen-Lan Wang

#### [Summary]

The spectrophotometric analysis was applied to determine Ge element quantitatively in 15 samples. The samples included 5 tree logs, 5 cultivated *Ganoderma tsugae*, 4 cultivated and 1 natural-growing *Ganoderma lucidum*.

The complexing reagents used for Ge analysis were Phenylfluorone (PF), with PVA and CTAB as dispersants, and Quercetin sulfonic acid (QA).

The Ge contents in tree samples (ug/g) were found in the sequence as *Ormosia formosana* Kan (0.78), *Machilus zuihoensis* Hayata (0.72), *Albizia falcatario* Backer (0.58), *Acacia confusa* (0.55) and *Castanopsis stipitata* (0.13). The five cultivated *Ganoderma* samples with higher Ge contents (ug/g) were found to be *G.lucidum* from *M.zuihoensis* (10.3), *G.tsugae* from *O.formosana* Kan. (8.73), *G.lucidum* from *A.confusa* (7.35), *G.tsugae* from *M.zuihoensis* (7.20), and *G.tsugae* from *A.confusa* (5.15) The Ge content of natural-growing *G.lucidum* was 9.33ug/g.

The analytical results described above (no sample of *G.lucidum* from *O.formosana*) showed that the Ge contents of *Ganoderma* samples were positively

1990年10月送審

1991年 1月通過

affected by the Ge contents of cultivating tree logs. Besides, the Ge content in *G.lucidum* was higher than the content in *G.tsugae* grown from the same tree species.

**Key words:** Spectrophotometric analysis, Ge content, complexing reagent, dispersant, tree log, cultivated Ganoderma.

**Chen-Lan Wang** 1991. The Analysis of Germanium in Ganoderma Basidiocarp Cultivated with Logs. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series. 6(1):7-19

## 一、緒 言

靈芝為樹木之一種白腐菌，係 *Ganoderma* 屬之總稱，在中國傳統醫藥中，佔有重要之地位（許瑞祥，王西華，1987；劉文全，1981），近年來，依據國內外對於靈芝成分及藥效之研究結果，獲知其中所含成分相當複雜，而鎢為重要有效成分之一（姜宏哲，萬明華，1986；Kohda, et al., 1985; Miyazaki & Nishijima, 1981）。藥理試驗顯示，有機鎢具有抗癌，防治高血壓，治療糖尿病及增強免疫力等功能（丹羽芳男，1986；串田眞一郎，1984；Nakagama, et al., 1987; Umezawa & Komiyama, 1987）。因此，鎢含量之高低應可提供評判靈芝品質及藥效之一項參考指標（姜宏哲，李金麟，1989；姜宏哲等，1987；室田智子等，1984）。

作者曾應用6種樹材段木栽培3種靈芝菌，樹木分別是相思樹、臺灣紅豆樹、單刺楸，瑞芳楠、摩鹿加合歡及杉木。菌種則為國科會提供之 *G. lucidum* (TAI002)，*G. tsugae* (TAI001) 及 *G. applanatum* (TAI003)（王振淵等，1989）。試驗結果顯示，*G. tsugae* 菌種生長情況最好，除了杉木外，其他3種樹材均獲得子實體；次為 *G. lucidum* 菌，在除杉木及紅豆樹外之4種樹材上出現子實體之發育成長。至於 *G. applanatum*，則並無任何子實體出現。因此，所收集之靈芝子實體共計9項，即5種樹材栽培之 *G. tsugae* 菌及4種樹材栽培之 *G. lucidum* 菌。對於栽培靈芝子實體之成分、品質及藥效，必要進一步加以研究探討，並建立完整之基礎資料，提供靈芝人工栽培及有效應用之參考。

本研究之主要目的為分析，測定各栽培樹木及各項靈芝實體中鎢成分含量，藉以篩選出鎢量高之菌種及樹材，了解樹材含鎢量與靈芝含鎢量之相關性，並決定優良之菌種與樹種組合。本研究結果可提供未來靈芝栽培利用之參考，同時本分析方法亦可應用於測定其他藥用植物之鎢含量。

## 二、材料與方法

### 1. 實驗材料（王振淵等，1989）

#### (1) 段木樹材5種

相思樹 (*Acacia confusa* Merr.)

摩鹿加合歡 (*Albizia falcata* Backer ex Merr.)

臺灣紅豆樹 (*Ormosia formosana* Kan.)

瑞芳楠 (*Machilus zuihoensis* Hayata)

單刺楸 (*Castanopsis stipitata* Hay. Nakai.)

#### (2) 由上述5種樹材段木所栽培之靈芝菌 *Ganoderma tsugae* (栽杉靈芝，編號TAI002)

#### (3) 由4種樹材段木（相思樹、摩鹿加合歡、瑞芳楠、單刺楸）所栽培之靈芝菌 *Ganoderma lucidum* (赤芝，編號TAI001)，及野生赤芝一種。以上試材共計15種。

### 2. 藥品及試劑 (Burns and Dadgar, 1980; Aznarrez et al. 1985; Ashton, et al. 1973)

二氧化鎢 ( $\text{GeO}_2$ )，99.999%，E. Merck  
 萃夫倫 (Phenylfluorone,  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , M.W. = 320.3), E. Merck

橡素磺酸 (Quercetin sulfonic acid,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{S}$ , 382.3), 東京化成

聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, M.W. = 72,000), E. Merck

胱氨酸 (L-Cysteine, M.W. = 121.1), Sigma

溴化十六烷基三甲基銨 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB), E. Merck

維生素C (Ascorbic acid), E. Merck

硫酸月桂酯鈉 (SDS, Sodium Laurylsulfate), 日本Nakarai公司

甲醇, E. Merck；四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ ), 試藥一級鹽酸, 37%, E. Merck；硫酸, 試藥一級

氫氧化鈉, 試藥一級  
 磷酸一氫銨 (Ammonium phosphate, dibasic), 試藥一級

3. 實驗步驟 (姜宏哲, 李金麟, 1989; Burns and Dadgar, 1980; Ashton, et al, 1973; Luke & Campbell, 1956; Donaldson, 1984)

(1) 標準溶液之製備:

本試驗中, 配製各項溶液所使用之蒸餾水, 均經過二次蒸餾(double distillation)及去離子(deionized)處理。

a. 鎘標準溶液(100ppm及5ppm):

精確稱量0.1441g之 $\text{GeO}_2$  (相當於0.100g之Ge元素), 溶於300ml蒸餾水, 待完全溶解後, 加蒸餾水稀釋至1 Liter, 即為100ppm(即1)之鎘標準溶液。

精確量取10ml之100ppm Ge標準液, 加蒸餾水稀釋至200ml, 即為5ppm之標準鎘溶液。

b. 苯夫倫(簡稱PF)溶液:

(a) 濃度0.02%—

精確稱量0.100g之Phenylfluorone, 置入500ml之量瓶中, 加入200ml甲醇及2.0ml之濃鹽酸, 並攪拌之。待完全溶解後, 以甲醇稀釋至500ml。

(b) 濃度0.001M—

精確稱量0.160g之Phenylfluorone, 如同(a)中之方法配製500ml之溶液。

c. 槲素磺酸(Quercetin sulfonic acid)溶液(0.15%)—

精確量取0.300g之Quercetin sulfonic acid, 置於200ml量瓶中, 加150ml蒸餾水, 使完全溶解, 再以蒸餾水稀釋至200ml。

d. 聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol)溶液(0.25%)—

稱量0.500g之Polyvinyl alcohol, 溶於200ml蒸餾水中, 加熱攪拌至完全溶解。

e. 硫酸月桂脂鈉(SDS, Sodium Lauryl sulfate)溶液(1%)—

將1.00g之Sodium Lauryl sulfate(簡稱SDS)溶於600ml熱水中( $\sim 90^\circ\text{C}$ ), 待冷卻後, 加水稀釋至100ml(每次用前配製)

f. 溴化十六烷基三甲基銨(CTAB)溶液(0.9%)—

稱量0.90g之CTAB, 置入100ml量瓶中, 加入60ml之蒸餾水, 加熱攪拌使完全溶解, 冷卻後加水稀釋至100ml。

g. 硫胱氨酸(L-Cysteine)溶液(4%)—

稱取0.400g之硫胱氨酸加入100ml之蒸餾水, 並攪拌使完全溶解。(每次用前配製)

h. 緩衝溶液(PH=5.7)—

將磷酸二氫鉍5.75g與磷酸一氫鉍0.65g溶於500ml蒸餾水中。

i. 維生素C(Ascorbic acid)溶液(10%)—

稱量2.0g之維生素C, 加入18.0ml之蒸餾水, 攪拌使均勻溶解。

(2) 標準曲線之製定:

本試驗所使用之UV-VIS Spectrophotometer係JASCO公司之UVIDEC-650。

a. PF呈色法—

(a) 應用PVA為擴散劑(Dispersant)—

精確量取1, 2, 3, 4, 5ml之鎘標準溶液(5ppm), 分別置於5只25ml之量瓶, 各加入5ml之6N HCL, 2.5ml之0.25PVA溶液, 並加蒸餾水, 使全量約20ml。再加1.5ml之PF溶液(0.02%)及少量蒸餾水, 至全量達25ml。掙烈搖盪30sec, 置室溫30min。應用UV-VIS分光光儀, 以1cm光徑之石英液槽, 對照不加鎘之空白溶液(Blank Solution), 分別測定標準溶液之吸收光譜, 再以高峰吸光度(Maximum absorbance)對溶液濃度(0.2, 0.4, 0.6, 0.8及1.0ppm)做圖, 繪製標準曲線(standard curve或稱Calibration curve)。

(b) 應用SDS為擴散劑—

精確量取1, 2, 3, 4, 5ml之鎘標準溶液(5ppm), 分別置於5只25ml之量瓶中, 先稀釋至12ml, 加1ml之濃鹽酸, 2.5ml之SDS溶液(1%)及1.5ml之PF溶液(0.02%), 再以蒸餾水稀釋至25ml。靜置10min, 應用UV-VIS分光光譜儀測定吸收光譜, 並以高峰吸光度(Abs.max.)對鎘濃度繪製標準曲線。

(c) 應用CTAB為擴散劑—

精確量取0.5, 1, 1.5, 2, 及2.5ml之鎘標準溶液(5ppm), 分別置於5只25ml之量瓶中, 以蒸餾水稀釋為10ml, 加2.0ml之維生素C(10%), 3.0ml之12N鹽酸, 2.0ml之CTAB溶液(0.9%), 以及2.0ml之PF溶液(0.001M), 再加蒸餾水稀釋至25.0ml。搖盪後, 靜置15min, 測定光譜, 並以高峰吸光度對鎘濃度(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5ppm)作圖, 繪製曲線。

鎘元素與PF分子形成之絡合結構如圖1. (Sandell & Onishi, 1978)

b. QA呈色法—

精確量取1, 2, 3, 4, 5ml之鎘標準溶液(5ppm), 分別置於25ml之量瓶中, 加入硫胱氨酸溶液(L-Cysteine)5ml, 緩衝溶液(PH=5.7)5ml, 及QA(0.15%)5ml, 再加蒸餾水至全量為25ml, 搖盪後, 於室溫下靜置30min, 應用UV-VIS分光

光譜儀測定溶液吸光度，並以高峰吸光度對Ge溶液濃度(0.2,0.4,0.6,0.8,1.0ppm)作圖，繪製標準曲

線。

鎢元素與QA分子形成之錯合結構如圖2。(Sandell & Onishi, 1978)

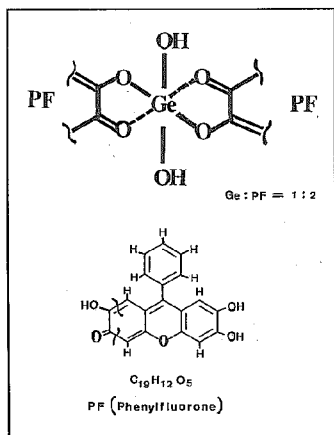


圖1. 鎢離子與PF分子形成之錯合結構

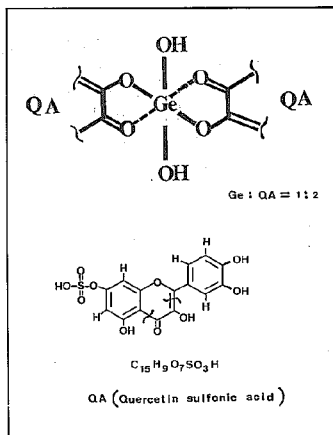


圖2. 鎢離子與QA分子形成之錯合結構

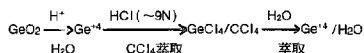
(3)試材之鎢含量測定—

a.應用PF-PVA呈色法測定鎢含量：

將試材烘乾，切碎，磨成粉末，精稱乾燥之樣品粉末20g，分裝於4個50ml坩堝中，並將坩堝置入高溫電爐(NEYTECH 85P)。高溫爐升溫至600℃保持2hr，使樣品完全灰化。取出坩堝冷卻後，加入30ml蒸餾水，加熱攪拌至60℃，使坩堝內之灰化物溶解，將溶液部份移至燒杯中，剩餘未溶解之殘渣以2ml 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v%)溶解之，並移入上述燒杯中，以1N之NaOH溶液調整PH至3.0-4.5，加蒸餾水至全量為50ml。取10ml灰化液，置於100ml分液漏斗中，加入30ml濃鹽酸及10ml CCl<sub>4</sub>，振盪5min，靜置5min，將CCl<sub>4</sub>

層移至另一分液漏斗中，並重複本步驟一次；共收集20ml CCl<sub>4</sub> 溶液，置於分液漏斗中，加入15ml之蒸餾水，振盪15min，靜置5min，水層移至50ml量瓶中，剩餘之CCl<sub>4</sub>再以10ml蒸餾水萃取一次，水層移入上述量瓶中，共得25ml水溶液。再加入10ml之6N HCl溶液5ml之0.25%PVA溶液及3ml之0.02%PF溶液，最後加入蒸餾水，使全量達50ml，振盪20sec，室溫下放置30min，應用UV-VIS分光光譜儀在504nm處測定吸光度，並以不加鎢之空白溶液(Blank Solution)做為對照。所得數值與標準曲線比較，計算試液中之鎢濃度(ppm)及樣品中鎢含量(ug/g)。

鎢由灰份中分離純化之反應過程如下：



應用PF-CTAB呈色法測定鎳含量：

精稱乾燥之樣品粉末(段木樹材20g, 蘆薈子實體10g)如同步驟(3a)中之方法將樣品完全灰化, 並以蒸餾水及15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液將灰化物溶解, 調整PH至3.0-4.5後, 再加水配製全量為50ml之灰化液, 取10ml灰化液, 應用濃鹽酸及CCl<sub>4</sub>萃取法, 收集20ml之GeCl<sub>4</sub>/CCl<sub>4</sub>溶液, 再以蒸餾水(15ml)萃取CCl<sub>4</sub>溶液2次, 將所得30ml水溶液移置於50ml量筒中, 加入Vit.C溶液(10%)4ml, 12N HCl 6ml, CTAB溶液(0.9%)4ml及PF溶液(0.001M)4ml, 最後加蒸餾水, 稀釋至總量50ml。振盪後靜置15min, 於506nm處測吸光度, 比較標準曲線, 計算鎳含量。

c. 應用QA呈色法測定鎳含量：

精稱乾燥之樣品粉末2g, 置於50ml磁坩鍋中, 放入高溫爐以600°C, 經2hr後, 將樣品完全灰化。將灰化試樣移入雙口燒瓶中(50ml), 置於攪拌器上, 並於燒瓶上加裝冷凝器(Condenser), 產生迴流(Reflux)功能, 先將5ml 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入燒瓶中攪拌5min, 再加10ml CCl<sub>4</sub>及15ml 濃鹽酸(0°C~5°C), 攪拌1hr, 使充分混合, 溶解倒入分液漏斗中, 靜置5min, 待完全分為二層, 取CCl<sub>4</sub>層, 以15ml蒸餾水萃取一次, 再以10ml蒸餾水重複萃取一次, 所收集之25ml水溶液以0.1N NaOH溶液將PH值調整至5.5-6.0, 移入50ml量筒中, 加入L-Cysteine溶液(4%)10ml, 緩衝溶液(PH=5.7)10ml及QA溶液(0.15%)10ml。再加蒸餾水至全量50ml。搖盪20sec, 室溫下靜置, 應用UV-VIS分光光譜儀在410nm處測定吸光度。

本實驗對於灰化試樣之處理方法與3(a)中所述有所不同, 主要乃是將灰份溶解及CCl<sub>4</sub>萃取2步驟簡化, 並應用圓底燒瓶及冷凝管之化學反應裝置以完成此項工作。

(4)標準鎳回收試驗

a. 標準鎳濃度4ppm-

精確量取10ml之100ppm標準GeO<sub>2</sub>溶液, 加入2g脫脂棉中, 先置於90°C烘箱中乾燥2hr, 再放入高溫爐中以600°C灰化2hr。取出灰份, 以(3a)步驟中之方法配製試液, 並應用PF-PVA呈色法進行鎳濃度測定, 求出標準鎳回收率。

b. 標準鎳濃度1ppm-

精確量取5ml之100ppm標準GeO<sub>2</sub>溶液, 稀釋至20ml(25ppm)。取10ml之25ppm鎳溶液, 加入2g脫脂棉中, 依(4a)中之步驟處理試液並測定鎳濃度, 求出鎳回收率。

c. 標準鎳濃度0.1ppm-

量取10ml之5ppm標準GeO<sub>2</sub>溶液, 稀釋至20ml(2.5ppm)。取10ml之2.5ppm鎳溶液, 加入2.0g脫脂棉中, 依方法(4a), 求出鎳回收率。

### 三、結果與討論

1. 不同濃度萃夫倫(Phenylfluorone簡稱PF)水溶液之UV-VIS吸收光譜顯示於圖3中。溶液濃度為4, 8, 12及16ppm, 分別由0.5ml, 1.0ml, 1.5ml及2.0ml之標準PF溶液(0.02%)稀釋至25ml, 所得吸收高峰均出現於458nm波長處。

PF為一項靈敏度很高之Ge元素呈色劑, 每一個Ge(IV)離子可與2個PF分子形成錯合結構, 即Ge:PF=1:2(圖1)唯因所形成之錯合物屬於電中性, 溶解度較低, 必須藉助於擴散劑, 方得以溶解於水中。擴散劑本身並不參與Ge-PF之錯合結構, 其功能為促進Ge-PF分子之溶解, 並增加其穩定性。

2. 應用PF為呈色劑所測出之各標準鎳溶液吸收光譜, 以及根據最高吸收度對鎳濃度所製定之標準曲線, 依所使用之擴散劑不同, 分別列示於圖4(PVA), 圖5(SDS)及圖6(CTAB)中。

分光光譜圖顯示PF-PVA-GE。吸收高峰為504nm, PF-SDS-Ge為508nm附近(不穩定), PF-CTAB-Ge則為506nm, 觀察3種標準曲線圖, 得知以PVA及CTAB為擴散劑所測得結果均十分精確(r值為0.999), 而以SDS為擴散劑所測得者, 並不理想(r值為0.952), 主要原因乃是由於其吸收光譜不穩定所致。

3. 呈色劑QA具有磺酸基(Sulfonic acid), 屬於極性者, 在水中溶解度較高, 因此無需擴散劑協助其溶解。唯QA試劑價格甚高, 為PF之5-6倍, 因此較少應用。本試驗僅用於靈芝實體之分析, 結果可與PF法分析者做一對照。應用QA為呈色劑所測量之標準鎳溶液吸收光譜及製定之相關標準曲線, 顯示於圖7中, 吸收高峰位於波長410nm處標準迴歸曲線之r值為0.997。

4. 本試驗配製各項溶液所用之蒸餾水均經過二次蒸餾及去離子處理, 因此, 制定標準鎳吸收曲線並無其他離子干擾之問題。但是, 在分析樹材及蘆薈之樣品時, 若未經適當之前處理, 則可能有Sb, Ga, Mo, Ti, Sn等元素形成干擾。本試驗乃利用GeCl<sub>4</sub>分子不溶於高濃度HCl溶液(>7N), 而溶於稀酸, 水溶液及CCl<sub>4</sub>之特性, 先將灰化液中之Ge元素與9NHCl形成GeCl<sub>4</sub>, 並以CCl<sub>4</sub>萃取, 所得之GeCl<sub>4</sub>/CCl<sub>4</sub>溶液再以水萃取之, 而將Ge元素溶回水溶液, 以便進行光譜分析。如此, 可

以有效地使Ge與其他金屬元素分離。

5. 經本試驗分析鎘含量之段木試材包括相思樹、臺灣紅豆樹、單刺楸、瑞芳楠、摩鹿加合歡5種樹材。測定方法採用PF-PVA及PF-CTAB2項呈色系統。表1中列示2種方法測得Ge濃度(ppm)，及換算之每單位重量試材中之鎘含量(ug/g)。各試液之Ge濃度係將吸光度代入標準回歸曲線公式中，計算而得。標準曲線公式如下：

$$\text{PF-PVA: Ge濃度} = 1.705 \times \text{吸光度} + 0.007$$

$$\text{PF-CTAB: Ge濃度} = 0.446 \times \text{吸光度} - 0.008$$

單位試材重量(6)中所含鎘重量(ug)，乃是將Ge濃度(mg/l or ug/ml)以下列公式換算而得：

$$\text{鎘含量} / \text{單位試材重量(ug)}$$

$$= \text{鎘溶液濃度(ug/ml)} \times 50\text{ml} \times (50\text{ml} / 10\text{ml}) \times (1/20\text{g})$$

$$= \text{鎘溶液濃度} \times 12.5(\text{ug/g})$$

由表1中之分析結果，得知5種樹材含鎘量順序為紅豆樹 ≥ 瑞芳楠 > 摩鹿加合歡 ≥ 相思樹 > 單刺楸，其中，臺灣紅豆樹與瑞芳楠含鎘量差異不大，而摩鹿加合歡及相思樹之鎘含量亦十分接近。

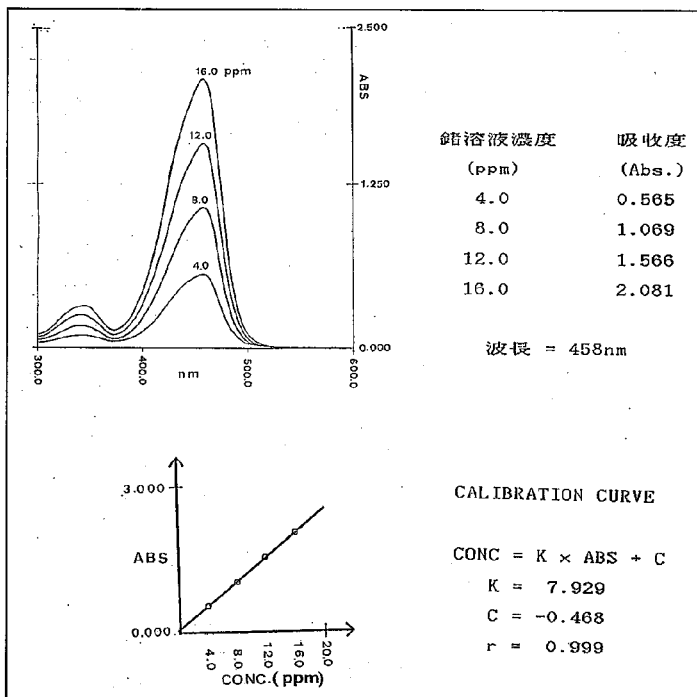


圖3. 萃夫倫(PF)水溶液之UV-VIS吸收光譜

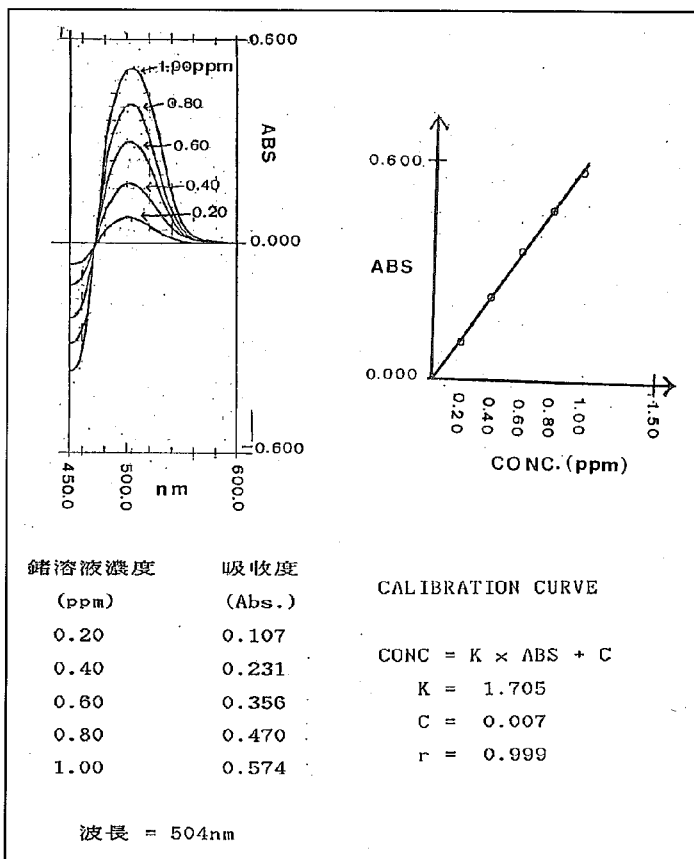


圖4. 應用PF-PVA呈色劑測定鉛元素之吸收光譜及標準曲線

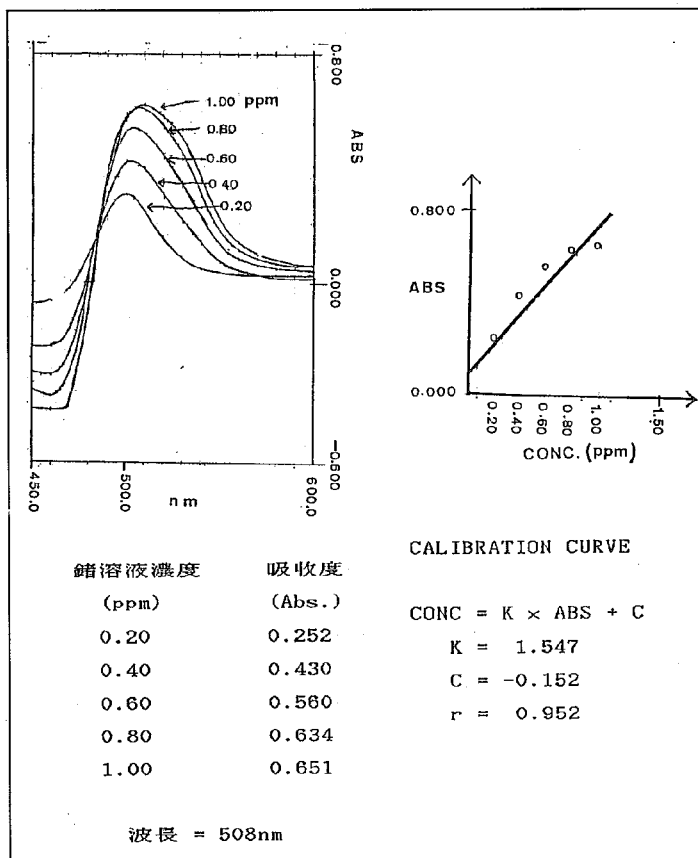


圖5. 應用PF-SDS呈色劑測定鎘元素之吸收光譜及標準曲線



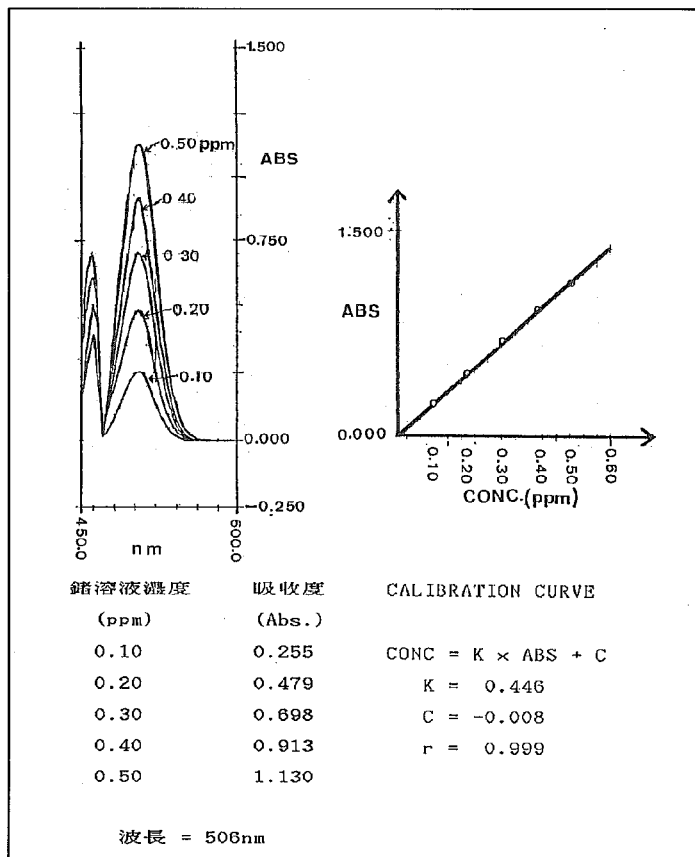


圖6. 應用PF-CTAB呈色劑測定錳元素之吸收光譜及標準曲線

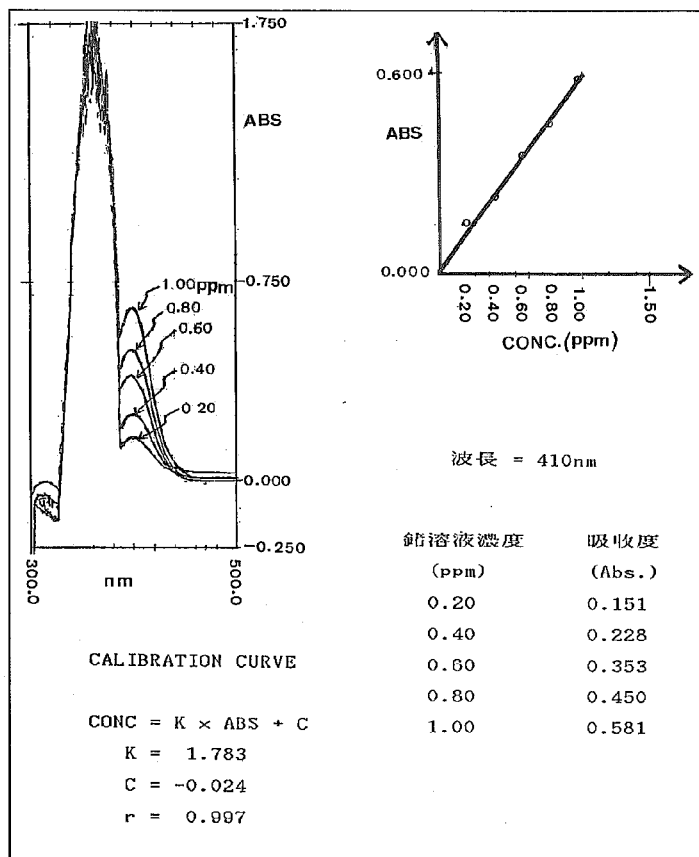


圖7. 應用QA呈色劑測定鎳元素之吸收光譜及標準曲線

表 1 段木樹材之鎳含量分析

段木樹材 名稱編號	PF-PVA 呈色系統			PF-CTAB 呈色系統			平均鎳 含量 (ug/g)
	平均吸 光度*	鎳濃度 (ppm)	單位重試材 中鎳含量 (ug/g)	平均吸 光度*	鎳濃度 (ppm)	單位重試材 中鎳含量 (ug/g)	
I. 相思樹	0.028	0.055	0.69	0.089	0.032	0.40	0.55
II. 台灣紅豆樹	0.042	0.073	0.98	0.121	0.046	0.58	0.78
III. 單刺樹	---	---	---	0.040	0.010	0.13	0.13
IV. 瑞芳楠	0.039	0.073	0.91	0.112	0.042	0.53	0.72
V. 摩拖加合歡	0.030	0.058	0.73	0.095	0.034	0.43	0.58

\* 則至 3 樣品之平均值。

• 濃度低於呈色靈敏度，無法有效測得吸光度。

6. 本實驗中，進行分析之靈芝子實體計有栽培之鐵杉靈芝5種，栽培之赤芝4種及野生赤芝1種，鎳成分之分析方法則應用PF-PVA、PF-

CTAB及QA3種呈色系統。分析結果列於表2，表3及表4之中。

表 2 靈芝子實體之鎳含量分析-PF-PVA法

試材編號* 及測定項目	I-1	III-1	IV-1	V-1	I-2	II-2	III-2	IV-2	V-2	0-1
平均吸光度**	0.353	0.103	0.574	0.249	0.324	0.454	0.084	0.348	0.163	0.601
鎳濃度(ppm)	0.609	0.163	0.985	0.431	0.559	0.781	0.150	0.601	0.319	1.03
單位重量試材 中之鎳含量 (ug/g)	7.51	2.29	12.3	5.39	6.99	9.76	1.88	7.51	3.99	12.9

\* 栽培樹材編號(I-V)所代表樹種，參考表1。

菌種編號 1-赤芝，2-鐵杉靈芝，0-1表野生赤芝

\*\* 測量 3 樣品之平均值。

表 3 靈芝子實體之鎳含量分析-PF-CTAB法

試材編號* 及測定項目	I-1	III-1	IV-1	V-1	I-2	II-2	III-2	IV-2	V-2	0-1
平均吸光度**	0.587	0.146	0.756	0.383	0.366	0.693	0.130	0.543	0.245	0.621
鎳濃度(ppm)	0.254	0.057	0.329	0.163	0.155	0.301	0.050	0.234	0.101	0.289
單位重量試材 中之鎳含量 (ug/g)	6.36	1.43	8.23	4.08	3.88	7.53	1.25	5.85	2.53	6.73

\* 栽培樹材編號(I-V)所代表樹種，參考表1。

菌種編號 1-赤芝，2-鐵杉靈芝，0-1表野生赤芝

\*\* 測量 3 樣品之平均值。

表 4 靈孢子實體之鎘含量分析-QA法

試材編號* 及測定項目	I-1	III-1	IV-1	V-1	I-2	II-2	III-2	IV-2	V-2	0-1
平均吸光度**	0.195	0.083	0.244	0.145	0.116	0.213	0.065	0.193	0.106	0.201
鎘濃度(ppm)	0.324	0.148	0.411	0.235	0.183	0.356	0.092	0.329	0.165	0.334
單位重量試材 中之鎘含量 (ug/g)	8.10	3.70	10.3	5.88	4.57	8.90	2.30	8.23	4.12	8.35

\* 栽培樹材編號(I-V)所代表樹種，參考表1。  
 樹種編號 1-赤芝，2-鐵杉靈芝，0-1表野生赤芝  
 \*\*測量 3樣品之平均值。

有關PF-PVA及PF-CTAB2種呈色法之鎘濃度及單位重量試材之含鎘量計算法及計算公式，已於上段樹材分析中敘述。PF-PVA呈色法之計算完全相同，而PF-CTAB呈色法部份，由於試材使用量為10g，故換算單位重量試材中鎘含量如下式：

$$\begin{aligned} & \text{鎘含量} / \text{單位試材重量(ug/g)} \\ & = \text{鎘溶液濃度(ug/ml)} \times 50\text{ml} \times (50\text{ml}/10\text{ml}) \\ & \quad \times (1/10\text{g}) \\ & = \text{鎘溶液濃度} \times 25(\text{ug/g}) \end{aligned}$$

此外，應用QA呈色法測定鎘濃度之標準迴歸曲線公式如下：

$$\begin{aligned} & \text{鎘濃度} = 1.783 \times \text{吸光度} - 0.024 \\ & \text{單位試材重量(g)中所含鎘量(ug)}，則以下 \\ & \text{公式換算而得：} \\ & \text{鎘含量} / \text{單位試材重量(ug/g)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & = \text{鎘溶液濃度(ug/ml)} \times 50\text{ml} \times (1/2\text{g}) \\ & = \text{鎘溶液濃度} \times 25(\text{ug/g}) \end{aligned}$$

綜合表2至表4之分析結果，各項栽培靈孢子實體之平均單位重量鎘量(ug/g)，依照多寡順序列如下：

IV-1(10.3), II-2(8.73), I-1(7.35), IV-2(7.20), I-2(5.15), V-1(5.12), V-2(3.55), III-1(2.47), III-2(1.81)。

野生赤芝含量9.33ug/g，僅次於瑞芳桶栽培赤芝。

7.標準鎘回收試驗之結果列於表5。綜觀三種濃度鎘溶液之回收率，除了低濃度(0.1ppm)者僅89.0%，其他兩項標準鎘濃度(4.0ppm及1.0ppm)之回收率均介於90~95%之間，堪稱理想。本試驗各項鎘濃度測定結果，精確度平均應在90%以上。

表 5 標準鎘回收率

標準鎘濃度(ppm)	回收液之PF-PVA顯色吸光度	回收液之濃度(ppm)*	回收率(%)
4.0	2.19	3.74	93.5
1.0	0.548	0.941	94.1
0.1	0.048	0.089	89.0

\* 依照 PF-PVA 顯色系統之標準迴歸曲線公式計算而得。

#### 四、結 論

1. 本實驗應用PF呈色劑樹材及靈芝實體之鎘含量，所使用擴散劑有PVA及CTAB 2種。比較同一試樣之分析結果，PF-PVA系統所測得之鎘濃度，均較PF-CTAB所測者為高。唯鎘濃度低於0.02ppm之試液，PF-PVA呈色劑無法有效測得吸光度，而PF-CTAB則可測達0.01ppm。

鎘元素以PF-PVA呈色所測得之濃度偏高，可能是由於標準溶液之單位濃度吸光度較實際值偏低，所得標準曲線之濃度對吸光度比值相對高估，以致分析植物試樣中鎘含量時，依吸光度所判定之鎘濃度較實際為高。因此，可知應用PF-CTAB呈色系統分析鎘成分，其偵測極限值可運較低之濃度，精確度也較高，而PF-PVA則極限值較高，而精確度相對較低，顯然CTAB為較理

想之擴散劑。

2. 應用QA呈色劑所測得之靈芝實體鎳含量, 與2種PF呈色法所測得者做一比較。結果顯示, 不同試材之鎳含量多寡順序為一致。根據3種呈色方法所得之分析數值, 取平均值定為各試材之鎳含量, 得知, 瑞芳楠栽培之赤芝含鎳量最高(10.3ug/g), 次為紅豆樹生長之鐵杉靈芝(8.73ug/g), 再次為相思樹之赤芝(7.35ug/g)及瑞芳楠之鐵杉靈芝(7.20ug/g)。

3. 樹材之含鎳量較靈芝含鎳量為低, 均未達1ug/g。鎳含量最高之樹材為臺灣紅豆樹及瑞芳楠, 次為摩鹿加合歡及相思樹。對照前述之靈芝含鎳量, 可以了解, 樹材之含鎳量對所栽培之靈芝含鎳量確實有影響, 兩者之具真正相關性, 此外, 兩種之不同也是決定含鎳量多寡之一項因素, 本實驗中, 相同樹材栽培之赤芝較鐵杉靈芝含鎳量高。

本研究承園科會(NSC-78-0409-B054-15)計畫補助, 謹此致謝。

#### 引用文獻

- 王振瀾、林玉含、陳春雄 1989. 段木栽培靈芝子實體之研究 園科會專題計畫研究報告(NSC-77-0606-B-054-01).
- 丹羽芳男 1986. 鎳可治療現代病。(中文版), 青春出版社(臺北市) 117.
- 串田真一郎 1984. 鎳對癌有效. Health研究所(大阪) 110.
- 室田智子、渡邊禮三 1984. 野菜、生藥及生藥抽出液中鎳含量(第一報). 神戶女子大學紀要. 17(2):25.
- 姜宏哲、李金鵬 1989. 化學(中國化學學會, 台北). 47(2):111.
- 姜宏哲、林美吟、簡秋濂 1987. 中華真菌協會會刊. 2:149.
- 姜宏哲、萬明華 1986. 中藥之鎳定量改良法研究. 臺灣藥學雜誌. 38(3):189.
- 許瑞祥、王西華 1987. 靈芝屬(Ganoderma)菌株分類系統之研究. 靈芝研究發展研討會演講摘要: 1-2.
- 謝文全 1981. 歷代諸家本草所論之靈芝. 明通醫藥. (5): 2-5.
- Aznarez, J., P. Moneo, J.C. Vidad and F. Palacios. 1985. Extraction-Spectrophotometric Determination of Germanium with Phenylfluorone in N,N-Dimethyl formamide. *Analyst*. 110:747.
- Ashton, A., A.G.Fogg and D.T.Burns. 1973. *Z.Analyst Chem.* 264:133.
- Burns, D.T. and D.Dadgar. 1980. Improvements to the Spectrophotometric Determination of Germanium with Phenylfluorone. *Analyst*. 105:75.
- Burns, D.T. and D.Dadgar 1980. Improvements to Spectrophotometric Determination of Germanium with Bromopyrogallol Red. *Analyst*. 105:1082.
- Donaldson, E.M. 1984. Spectrophotometric Determination of Germanium in ores, concentrates, Zinc-processing products and Related Materials with Phenylfluorone and Cetyltrimethyl ammonium Bromide after Separation by Iron collection and Heptane Extraction of Germanium Tetrachloride. *Talanta*. 31:997.
- Kohda, H., W.Tokumoto, K. Sakamoto, M. Fujii, Y.Hirai, K.Yamasaki, Y.Komoda, H.Nakamura, S.Ishihara and M.Uchida. 1985. The biologically active constituent of *G.lucidum* (Fr) Karst, Histamine release-inhibitory triterpenes. *Chem. Pharm. Bull.* 33(4): 1367-1374.
- Luke, C.L. and E.Campbell. 1956. Photometric Determination of Germanium with phenylfluorone. *Anal.Chem.* 28:1273.
- Miyazaki, T. and M.Nishijima. 1981. Studies on Fungal Polysaccharides XXVII Structural Examination of a water-soluble, antitumor polysaccharide of *G.lucidum*. *Chem. Pharm. Bull.* 29 (12):3611.
- Nakagawa, N., M.Okada and Y.Minamishima. 1987. Protective effect of Ge-132 (an organic germanium cpd) on murine cytomegalovirus infection. *Chemotherapy* (Tokyo). 35(7):546.
- Sandell, E.B., and H. Onishi. 1978. Photometric Determination of Traces of Metals. *General Aspects*. 4th Ed., John Wiley, New York.
- Umezawa, I. and K.Komiyama. 1987. Suppressive effect of organogermanium Ge on vaccinia virus infection. *Igaku to Seibutsugaku*. 114(6):393.