

风险评估

丽水市售灵芝中有毒有害元素污染状况调查及膳食暴露风险评估

纪律,李启,季巧英,於洋,胡红瑶,楼丁硕,洪浚扉
(丽水市疾病预防控制中心,浙江 丽水 323000)

摘要:目的 了解丽水市售灵芝中铅、镉、砷、汞、铬的污染状况,评估丽水市灵芝食用人群的有毒有害元素暴露风险。方法 对50份丽水市售灵芝进行铅、镉、砷、汞、铬含量的检测,采用食品中单因子污染指数和综合污染指数对污染程度进行评估。开展丽水市灵芝食用人群的消费量调查,采用点评估法计算膳食暴露水平,进行健康风险评估。同时,按照两种常用食用方式进行有毒有害元素浸出率试验。结果 丽水市售灵芝中铅、镉、砷、汞的单因子污染指数均值均小于0.6,处于安全级别。基于直接服用食用方式的保守估计,灵芝食用人群的每日平均消费量为3.04 g,高消费人群(P_{95})为10.00 g,点评估法计算出5种有毒有害元素膳食暴露水平均处于安全水平,风险高低表现为铬>镉>铅>汞>砷。按泡发法和泡酒法模拟得出铅、镉、砷、汞在两种浸泡液中均有浸出,汞无浸出,灵芝片的有毒有害元素浸出率高于灵芝。结论 通过灵芝的食用引起的有毒有害元素膳食暴露风险较低,处于可接受范围。

关键词:灵芝;有毒有害元素;膳食暴露;风险评估;浸出率

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2025)01-0070-09

DOI:10.13590/j.cjfh.2025.01.010

**Investigation of toxic and harmful elements pollution status and dietary exposure risk assessment
of Ganoderma lucidum sold in Lishui City**

Ji Lyu, Li Qi, Ji Qiaoying, Yu Yang, Hu Hongyao, Lou Dingshuo, Hong Junfei
(Lishui Center for Disease Prevention and Control, Zhejiang Lishui 323000, China)

Abstract: **Objective** To investigate the pollution status of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg) and chromium (Cr) in Ganoderma lucidum sold in Lishui City and to evaluate the exposure risk of toxic and harmful elements among consumers in Lishui City. **Methods** The contents of lead, cadmium, arsenic, mercury and chromium in 50 samples of Ganoderma lucidum sold in Lishui were detected and the contamination degree was evaluated by single factor index and comprehensive pollution index. The consumption of Ganoderma lucidum in Lishui city was investigated, and the dietary exposure level was calculated by point assessment method to assess the health risk. At the same time, the leaching rate of toxic and harmful elements was tested according to two common eating methods. **Results** The average single-factor pollution index of Pb, Cd, As and Hg in Lishui Ganoderma lucidum was less than 0.6, which was safe level. Conservative estimation based on direct consumption method, the average daily consumption of ganoderma lucidum consumption group was 3.04 g, and that of high consumption group (P_{95}) was 10.00 g. The dietary exposure levels of five toxic and harmful elements were all at a safe level by point assessment method, and the risk level was $Cr > Cd > Pb > Hg > As$. Lead, cadmium, arsenic and chromium were all leached in the soaking solution and mercury was not. The leaching rate of poisonous and harmful elements in Ganoderma lucidum tablets was higher than that of Ganoderma lucidum. **Conclusion** The dietary exposure risk of toxic and harmful elements caused by the consumption of Ganoderma lucidum is low and in an acceptable range.

Key words: Ganoderma lucidum; toxic and harmful elements; dietary exposure; risk assessment; leaching rate

收稿日期:2023-08-31

基金项目:丽水市科学技术局公益性技术应用研究项目(2022GYX37);浙江省医药卫生科技计划项目(2021RC038);浙江省医药卫生科技计划项目(2023KY1379);浙江省医药卫生科技计划项目(2025KY511);丽水市科技局自筹类公益性技术应用研究项目(2023SJC047)

作者简介:纪律 女 副主任技师 研究方向为理化检验 E-mail:jilv1231@126.com

通信作者:季巧英 女 主任技师 研究方向为卫生检验 E-mail:154987463@qq.com

灵芝(*Ganoderma lucidum*)拥有极高的药用价值,在我国有着悠久的历史,具有提高免疫力、抗肿瘤、降血糖、抗衰老等功效,其干燥子实体已被《中华人民共和国药典》收录为药材,其药用价值已得到了正式承认。近几年,国家卫生健康委员会把灵芝列入既是食品又是中药材的物质做试点管理^[1],其药食同源的价值得到了进一步认可,市场需求日益提升。

近年来,丽水市灵芝产业规模进一步扩大,总产值约占全国总量的 20%^[2],是中国灵芝的核心产区^[3];品牌影响力进一步提升,形成了以绿谷明珠、五养堂等本地品牌为引领、“龙泉灵芝”“龙泉灵芝孢子粉”等优质国家地理标志保护产品为依托的产业链^[4-5]。由于灵芝市场准入门槛低,部分种植户缺乏安全意识,或选用劣等椴木木屑或种植过程不规范^[6],灵芝常由于环境累积性、自身吸收富集性而产生有毒有害元素累积,对灵芝产业的健康发展形成威胁。

本研究首次以实际人群消费量数据开展灵芝有毒有害元素膳食暴露风险评估,相比以每日推荐摄入量进行的风险评估更为科学可靠,为灵芝相关食品管理及标准制定提供依据。本研究选取目前认为对人体健康威胁较大的铅、镉、砷、汞、铬作为检测对象,采集市售灵芝进行检测,采用食品中污染物限量值、单因子污染指数和综合污染指数对有毒有害元素污染程度进行评估。同时,开展丽水市灵芝食用人群的消费量调查,采用点评估法计算膳食暴露水平,进行健康风险评估,并按照灵芝的食用习惯,用泡水法和泡酒法对 5 种有毒有害元素的浸出率进行考察,进一步评价通过灵芝的食用而引起的有毒有害元素膳食暴露风险。

1 材料与方法

1.1 样品

采集丽水市售灵芝共 50 份,其中干灵芝 30 份,灵芝片 20 份。样品采集集中在流通环节,主要为超市、中药材店、农贸市场、网购等。

1.2 主要仪器与试剂

ETHOS UP 微波消解仪(北京莱伯泰科公司);NexION2000 电感耦合等离子质谱仪(美国 PE 公司);Milestone 固体测汞仪(北京莱伯泰科公司);AEG-120 电子天平(日本岛津公司);GM200 组织研磨仪(德国莱驰公司);Milli-Q Integral5 超纯水机(美国密理博公司)。69% 硝酸(优级纯,德国默克公司);多元素标准溶液(100 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心/GNM-M261674—2013);香菇粉成分分析标准物质(GBW10197)。

1.3 检测方法

1.3.1 测定方法

灵芝中铅、镉、砷、铬的检测采用 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[7]中第一法 电感耦合等离子体质谱法(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行检测;汞的检测采用 GB 5009.17—2021《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》^[8]中第二法 直接进样测汞法进行检测。灵芝的浸出液采用的检测方法参照灵芝。

1.3.2 样品前处理

将每份样品用研磨仪充分碾磨,混匀,过 40 目尼龙筛后采用四分法缩分至 100 g 左右备用。

铅、镉、砷、铬:称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)样品于微波消解罐内,加入 5 mL 硝酸,冷消化 4.0 h 后,置于微波消解仪中进行消解。待冷却恢复至室温后,135 °C 赶酸 1.0 h,以超纯水转移并定容至 25.00 mL,摇匀待测,同时做试剂空白。

汞:称取 0.1 g(精确到 0.000 1 g)样品于镍舟中进行测定。

1.3.3 仪器条件

ICP-MS 条件:射频(Radio frequency, RF)功率:1 280 W;载气(Ar)流速:1.14 L/min;等离子体气(Ar)流速:14 L/min;采样深度:7 mm;雾化器类型:Barbinton;采样锥类型:镍锥;检测模式:碰撞模式。

固体测汞仪:干燥:200 °C,60 s;催化:650 °C,60 s;分解:650 °C,120 s;气化:900 °C,12 s;清洗:60 s;载气(O₂)流速:0.2 L/min。

1.4 污染程度评估方法和评价标准

采用单因子污染指数法(P_i)和内梅罗综合污染指数法(P_n)对灵芝中有毒有害元素污染程度进行评价,其中,单因子污染指数用于评价单一污染元素造成的影响,内梅罗综合污染指数可兼顾单因子污染指数平均值和极值,反映各类因子造成的综合污染水平^[9-10]。

单因子污染指数计算公式为: $P_i = \frac{C_i}{S_i}$

式中: P_i 为污染物 i 元素的单因子污染指数; C_i 为污染物 i 元素的实测浓度值,单位 mg/kg; S_i 为污染物 i 元素的限量值,单位 mg/kg。

内梅罗综合污染指数计算公式为:

$$P_n = \sqrt{\frac{\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\max}^2 + \left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{ave}}^2}{2}}$$

式中: P_n 为内梅罗综合污染指数; $\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\max}$ 为所有评价污染物中单因子污染指数的最大值; $\left(\frac{C_i}{S_i}\right)_{\text{ave}}$ 为

所有评价污染物中单因子污染指数的平均值。

目前,我国灵芝中铅、镉、砷、汞、铬暂无单独的限量值标准,作为中药材管理,参照《中华人民共和国药典 2020 年版》^[11]中药材重金属限量,4 种元素的限量值分别为:铅 5.0 mg/kg、镉 1.0 mg/kg、总砷 2.0 mg/kg、总汞 0.2 mg/kg,铬暂无限量标准。若作为食品管理,参照 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[12]中食用菌的限量标准,4 种元素的限量值分别为:铅 1.0 mg/kg、镉 0.5 mg/kg、总砷 0.5 mg/kg、总汞 0.1 mg/kg,铬暂无限量标准。为更保守地进行风险评估,本研究以 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》作为标准进行评价。

参照 NY/T 398—2000《农、畜、水产品污染监测技术规范》^[13]制定的质量分级标准,单因子污染指数法(P_i) ≤ 0.6 ,安全; $0.6 < P_i < 1.0$,轻度污染; $P_i \geq 1.0$,重度污染。若样品中同时存在多种污染物,则按照该样品中污染物最高污染指数确定质量等级,内梅罗综合污染指数法(P_n)暂无食品相关分级标准。

1.5 消费状况调查

灵芝消费量数据来自 2022 年丽水市疾病预防控制中心开展的丽水市 20 周岁及以上灵芝食用人群消费量状况专项调查。灵芝属于药食同源试点物质,在全市筛查后选取了试点一个县(市、区)的重点消费人群作为本次调查对象,该人群为居住至少 6 个月且有 1 年及以上食用史并签署“知情同意书”后确认的当地户籍人口;调查内容为个人基本信息调查、食药物质消费状况调查(包括过去 1 年内灵芝的食用方式、进食次数、进食数量等)、风险认知和不良反应调查;通过问卷调查的方式获得灵芝的消费量数据及消费人群年龄、性别、体质量等个人信息资料共 246 份。

1.6 膳食暴露评估方法和评价标准

1.6.1 点评估法

采用点评估法对膳食暴露进行评估,采用安全限值(Margin of safety, MOS)或暴露边界值(Margin of exposure, MOE)的方法对本地居民消费的灵芝中铅、镉、砷、汞和铬 5 种有毒有害元素的暴露进行风险评估。

$$\text{计算公式为: } EXP = \frac{F \times C}{W}; MOS = \frac{PTDI^a}{EXP};$$

$$MOE = \frac{BMDL^a}{EXP}$$

式中,EXP 为某个体每日每千克体质量的暴露量,单位 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$; F 为某个体每日灵芝的消费量,单位 g; C 为灵芝中有毒有害元素的含量均值,单位

mg/kg; W 为被评估人群的平均体质量,单位 kg; MOS 为膳食有毒有害元素的安全限值; MOE 为膳食有毒有害元素的暴露边界值; $PTDI^a$ 为暂定每日耐受摄入量,本文设定为 $5\%PTDI$,其中,PTMI 和 PTWI 以健康指导值分别除以 30 和 7 换算为 $PTDI$,单位 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$; $BMDL^a$ 为基准剂量限值,本文设定为 $5\%BMDL$,单位 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ 。

1.6.2 膳食暴露的评价标准

根据联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)制定的食品中铅、镉、无机砷、汞、铬的健康指导值作为评价标准。铅、无机砷的 PTWI 已于 2010 年取消,且未指定新的健康指导值,但根据相应毒理学资料, JECFA 分别以成人心血管效应和导致人类肺癌为指标的基准剂量的 95% 置信区间设定了下限值,其中,铅 BMDL(以铅水平与收缩压升高 1 mm Hg 相对应的饮食暴露量)为每日 $1.3 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[14],无机砷 BMDL(以肺癌发病率增加 0.5% 为基准剂量下限值)为每日 $3.0 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[14],本文以此为评判指标。镉的 PTMI 为 $25 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[14];汞的 PTWI 为 $4 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[14];铬的 PTWI 为 $6.7 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[15-16]。5 种有毒有害元素的健康指导值在时间上不统一,为更直观地进行评判,本文均以日计算。此外, JECFA 制定的砷健康指导值以无机砷含量来评价,本研究根据风险评估保守原则采用总砷的含量平均值进行暴露评估。

膳食中的有毒有害元素暴露来源多样,灵芝的摄入只是其中一种,参考世界卫生组织和其他研究结果^[17]对于同类试点食药同源物质中有毒有害元素的暴露贡献率进行评估,设定灵芝中 5 种有毒有害元素的暴露贡献率占健康指导值的 5%, MOS 和 MOE 以 5% 健康指导值代入计算。镉、汞和铬以 MOS 进行评估,当 $MOS \geq 1$ 时,表明经膳食暴露的健康风险可以接受;当 $MOS < 1$ 时,表示存在健康风险。铅、砷以 MOE 进行评估时,当 $MOE \geq 1$ 时,表明经膳食暴露的健康风险可以接受;当 $MOE < 1$ 时,表示存在健康风险^[15]。

1.7 有毒有害元素浸出率的测定方法

灵芝的食用方式主要为泡茶和泡酒,为进一步考察两种食用方式下铅、镉、砷、汞、铬的浸出情况,本研究从样品中随机选取了 5 份灵芝和 5 份灵芝片,开展有毒有害元素浸出率实验。模拟灵芝的常用食用方法,灵芝片以片状食用,灵芝粉碎成块状食用,以煮水食用每日推荐最大摄入量 6 g、泡酒推荐最大摄入量 20 g 取样,分别采用进行有毒有害元

素浸出率实验,估算实际摄入的有毒有害元素含量。

有毒有害元素浸出率的计算公式为:
$$\eta_i = \frac{M}{M_i} \times 100\%$$

式中: η_i 为有毒有害元素污染物*i*元素的浸出率,%;
*M*为浸出液中有毒有害元素污染物*i*元素的浓度值,单位 mg;*M_i*为灵芝中有毒有害元素污染物*i*元素的浓度值,单位 mg。

1.7.1 水泡法

对浸泡次数、浸泡温度和浸泡时间 3 种因素进行考查。

称取灵芝 6.0 g,加入 200 mL 100 ℃去离子水,浸泡 60 min,浸泡液为第 1 次溶出液,重复上述过程 4 次,制得不同浸泡次数浸出液;称取灵芝 6.0 g,分别加入 200 mL 60、80、90 和 100 ℃的去离子水,放置于相同对应温度的烘箱中,恒温浸泡 60 min,制得不同浸泡温度浸出液;称取灵芝 6.0 g,加入 200 mL 100 ℃去离子水,放置于 100 ℃烘箱中,分别恒温浸泡 10 min、30 min、60 min、2 h、7 h,制得不同浸泡时间的浸出液。

1.7.2 酒泡法

对浸泡酒浓度、浸泡时间两种因素进行考察。

取灵芝 20.0 g,分别加入 1 000 mL 40°、50°、60°

的白酒中浸泡,分别浸泡 7 d、15 d、30 d、3 m、6 m 和 12 m,制得不同浸泡时间的浸出液。

1.8 统计学分析

采用 WPS 表格(2019 版)和 SPSS 13.0 软件对数据进行整理和分析,采用 Shapiro-Wilk 法(样本量 *n*<50)检验样本是否呈正态分布。采用独立样本 *t* 检验(正态分布)或 Mann Whitney 秩和检验(偏态分布)比较两组数据间的差异,*P*<0.05 为差异具有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 有毒有害元素的检测结果

5 种元素的检出限分别为:Pb 0.003 mg/kg、Cd 0.002 mg/kg、As 0.002 mg/kg、Hg 0.000 2 mg/kg、Cr 0.003 mg/kg。Pb、Cd、As、Cr 在 1.0~50.0 μg/L、汞在 1.0~40.0 ng 浓度范围内线性良好,相关系数为 0.999 5~0.999 9。以标准样品香菇(GBW 10197)作为质控样品测定,5 种元素的测量值均在不确定度范围内。

50 份灵芝中 Pb、Cd、总 As、总 Hg、Cr 的含量分析结果如表 1 所示。样品检出率 100%(50/50),分析比较了灵芝和灵芝片中 5 种元素的含量差异,差异均无统计学意义(*P*<0.05)。

表1 灵芝中有毒有害元素含量分析

Table 1 Analysis of toxic and harmful elements in Ganoderma lucidum

元素种类	检出率/%	<i>P</i> ₅₀ /(mg/kg)	<i>P</i> ₉₅ /(mg/kg)	含量范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	中位值(下四分位~上四分位)/(mg/kg)
Pb	100.0	0.114	0.406	0.026~0.639	0.156	0.114(0.071~0.167)
Cd	90.0	0.104	0.485	ND~0.857	0.138	0.104(0.046~0.159)
As	96.0	0.081	0.283	ND~0.298	0.109	0.081(0.044~0.142)
Hg	84.0	0.031	0.461	ND~0.584	0.058	0.031(0.021~0.046)
Cr	98.0	0.330	2.27	ND~2.60	0.546	0.330(0.198~0.778)

注:ND为未检出

2.2 污染程度的评价结果

Pb、Cd、As、Hg 4 种元素的单因子污染指数和内梅罗综合污染指数见表 2,灵芝中 4 种元素的单因子污染指数均值均小于 0.6,处于安全级别。单因子污染指数评价结果显示,Pb 的最大单因子污

染指数 *P_{Pb}*=0.639>0.6,提示 1 份高值样品受到轻度污染;Cd 的最大单因子污染指数 *P_{Cd}*=1.71>1.0,Hg 的最大单因子污染指数 *P_{Hg}*=5.84>1.0,提示 2 份高值样品受到重度污染,对超标样品需引起注意。

表2 灵芝有毒有害元素单因子污染指数和内梅罗综合污染指数结果

Table 2 Results of single factor pollution index and Nemerolo comprehensive pollution index of toxic and harmful elements in Ganoderma lucidum

单因子污染指数(<i>P_i</i>)				内梅罗综合污染指数(<i>P_n</i>)
<i>P_{Pb}</i>	<i>P_{Cd}</i>	<i>P_{As}</i>	<i>P_{Hg}</i>	
0.026~0.639(0.156)	0.004~1.71(0.276)	0.004~0.596(0.218)	0.002~5.84(0.580)	4.14

注:括号内为平均值

2.3 体质量、消费量和食用方式的调查结果

基于直接服用食用方式的保守估计情景下进行消费量计算,根据消费量调查表统计食用人群每日消费量,多种食用方式按照每种食用方式摄入量进

行加和,再计算每日平均消费量,由表 3 可得,灵芝食用人群每日平均消费量范围为 0.003~19.00 g,每日平均消费量为 3.04 g,高消费人群(*P₉₅*)为 10.00 g。女性人群的日消费量均值大于男性人群。

表 3 不同性别灵芝食用人群每日平均消费量

Table 3 Daily average consumption of Ganoderma lucidum among different genders

性别	人数	体质量/kg	每日平均消费量/(g/d)					均值	范围
			P ₅₀	P ₉₀	P ₉₅	P _{97.5}	P ₉₉		
男	125	67.81	1.67	6.53	9.75	12.50	17.50	2.92	0.003~18.00
女	121	55.45	1.67	6.34	10.00	16.98	18.89	3.12	0.005~19.00
合计	246	61.63	1.67	6.45	10.00	15.39	18.27	3.04	0.003~19.00

灵芝的食用方式多样,分别为直接服用、泡茶、泡酒和煲汤,其中泡茶、泡酒占比最高,见表 4。在食用方式的选择上存在多种方式共存现象,其中仅选择 1 种食用方式的占比最高,达 88.6%(218/246),选择两种食用方式的为 8.9%(22/246),选择 3 种食用方式的为 2.4%(6/246)。

2.4 膳食暴露评估

考虑到灵芝存在直接服用的食用方式,为更保守地进行膳食暴露评估,本研究以检出量为摄入量代入计算,得出暴露量(*EXP*),结果见表 5。丽水市灵芝食用人群通过灵芝摄入的铅每日摄入量为 0.007 7 μg/(kg·BW),Cd 每日摄入量为 0.006 8 μg/(kg·BW),As 每日摄入量为 0.006 8 μg/(kg·BW),Hg 每日摄入量为 0.002 9 μg/(kg·BW),Cr 每日摄入量为 0.026 9 μg/(kg·BW)。5 种有毒有害元素的风险高低表现为 Cr>Cd>Pb>Hg>As。Pb、As 的平均暴露

表 4 灵芝食用方式统计(*n*=246)

Table 4 Statistics on the consumption methods of Ganoderma lucidum (*n*=246)

食用方式	人数	占比/%
泡茶	105	42.7
泡酒	98	39.8
煲汤	10	4.1
直接服用	5	2.0
泡茶+泡酒	10	4.1
泡茶+煲汤	3	1.2
泡酒+煲汤	7	2.8
泡茶+直接服用	2	0.8
泡茶+泡酒+煲汤	6	2.4

量和 P₉₅ 暴露量的 *MOE* 均>1,表明膳食暴露的健康风险可以接受。Cd、Hg、Cr 的平均暴露量和 Cd、Hg P₉₅ 暴露量的 *MOS* 均>1,表明膳食暴露的健康风险可以接受;但铬的 P₉₅ 暴露量 *MOS* 均<1,说明高消费人群的铬摄入可能存在一定的潜在风险。

表 5 不同性别灵芝食用人群每日有毒有害元素膳食暴露量结果

Table 5 Daily exposure levels of toxic and harmful elements in Ganoderma lucidum consumption populations of different genders

元素	性别	膳食暴露量/[μg/(kg·BW/d)]						<i>MOS</i> 或 <i>MOE</i>	
		P ₅₀	P ₉₀	P ₉₅	P _{97.5}	P ₉₉	均值	均值	P95
Pb	男	0.003 8	0.015	0.022 4	0.028 8	0.040 3	0.006 7	9.7	2.9
	女	0.004 7	0.017 8	0.028 1	0.047 8	0.053 1	0.008 8	7.4	2.3
	合计	0.004 2	0.016 3	0.025 3	0.039 0	0.046 2	0.007 7	8.4	2.6
Cd	男	0.003 4	0.013 3	0.019 8	0.025 4	0.035 6	0.005 9	7.1	2.1
	女	0.004 2	0.015 8	0.024 9	0.042 3	0.047 0	0.007 8	5.3	1.7
	合计	0.003 7	0.014 4	0.022 4	0.034 5	0.040 9	0.006 8	6.1	1.9
As	男	0.002 7	0.013 3	0.019 8	0.025 4	0.035 6	0.005 9	25.4	7.6
	女	0.003 3	0.015 8	0.024 9	0.042 3	0.047 0	0.007 8	19.2	6.0
	合计	0.003 0	0.014 4	0.022 4	0.034 5	0.040 9	0.006 8	22.1	6.7
Hg	男	0.001 4	0.005 6	0.008 3	0.010 7	0.015 0	0.002 5	11.4	3.4
	女	0.001 7	0.006 6	0.010 5	0.017 8	0.019 8	0.003 3	8.7	2.7
	合计	0.001 6	0.006 1	0.009 4	0.014 5	0.017 2	0.002 9	9.9	3.0
Cr	男	0.013 4	0.052 6	0.078 5	0.100 6	0.140 9	0.023 5	2.0	0.6
	女	0.016 4	0.062 4	0.098 5	0.167 2	0.186 0	0.030 7	1.6	0.5
	合计	0.014 8	0.057 1	0.088 6	0.136 3	0.161 9	0.026 9	1.8	0.5

注:*MOS*为镉、汞、铬的膳食有毒有害元素安全限值;*MOE*为铅、砷的膳食有毒有害元素暴露边界值

2.5 元素浸出率结果

根据灵芝的消费状况调查可知,泡茶和泡酒为灵芝食用人群普遍选择的食用方式,为进一步考察两种食用方式对 Pb、Cd、As、Hg、Cr 的摄入影响,比较两种浸泡液中 5 种有毒有害元素的浸出特征,为灵芝的膳食摄入安全性提供更全面的数据支持,故开展有毒有害元素浸出率实验。

2.5.1 水泡法

浸泡次数对元素浸出率的影响结果见表 6。Hg

在 4 次浸泡液中均未检出,As 的浸出率最高,其在灵芝片和灵芝中的总浸出率分别为 30.2% 和 26.3%,4 种元素的浸出率排序为 As>Pb>Cd>Cs。三浸液的单次浸出率最高,灵芝片的总浸出率高于灵芝。

浸泡温度对元素浸出率的影响结果见表 7。Hg 在不同温度浸泡液中均未检出,Pb、Cd、As、Cr 的浸出率随着温度的升高而升高,4 种元素的浸出率排序为 As>Pb>Cd>Cr,灵芝片的浸出率高于灵芝。

浸泡时间对元素浸出率的影响结果见表 8。Hg

表6 浸泡次数对元素浸出率的影响

Table 6 Effect of soaking times on element leaching rate

类别	浸泡次数	元素浸出率/%				
		Pb	Cd	As	Hg	Cr
灵芝片	一浸液	1.9±3.8	1.1±1.5	4.4±4.9	0.0	0.6±0.8
	二浸液	2.7±2.4	1.4±2.1	5.1±3.2	0.0	0.8±1.1
	三浸液	5.0±4.7	3.9±4.2	14.8±11.5	0.0	2.2±3.0
	四浸液	4.3±7.7	3.2±3.1	5.8±4.5	0.0	1.3±1.9
	总浸出率	14.0±5.6	9.5±5.7	30.2±12.5	0.0	5.0±4.1
灵芝	一浸液	0.8±1.7	0.0	3.8±2.6	0.0	0.0
	二浸液	1.4±2.0	1.0±1.7	4.2±3.2	0.0	0.8±1.4
	三浸液	3.7±3.5	2.7±3.2	14.0±10.8	0.0	2.0±2.6
	四浸液	3.0±2.7	1.7±1.4	4.3±2.9	0.0	1.2±1.7
	总浸出率	8.9±5.1	5.1±3.8	26.3±15.7	0.0	4.0±3.0

在不同时间的浸泡液中均未检出,Pb、Cd、As、Cr 的浸出率随着浸泡时间的增加而升高,4 种元素的浸

表7 浸泡温度对元素浸出率的影响

Table 7 Effect of soaking temperature on leaching rate of elements

类别	浸泡温度/℃	元素浸出率/%				
		Pb	Cd	As	Hg	Cr
灵芝片	60	3.3±4.6	2.6±3.3	9.1±9.4	0.0	1.4±2.0
	80	3.4±3.8	3.4±2.8	15.2±13.3	0.0	1.8±2.4
	90	5.9±4.4	4.0±5.3	19.0±14.9	0.0	2.1±3.3
	100	6.8±6.2	4.5±5.1	20.1±9.6	0.0	2.3±2.8
灵芝	60	2.4±3.2	2.2±2.9	8.7±7.6	0.0	1.1±1.9
	80	3.5±3.7	2.7±3.0	13.8±11.5	0.0	1.4±2.4
	90	4.0±5.1	2.8±2.2	19.0±16.8	0.0	1.8±1.7
	100	5.1±5.9	3.6±3.4	19.7±10.3	0.0	1.9±2.5

出率为 As>Pb>Cd>Cr。短时间浸泡时,灵芝片的元素浸出率高于灵芝,随着浸泡时间的增加,灵芝片和灵芝中元素浸出率趋于一致。

表8 浸泡时间对元素浸出率的影响

Table 8 Effect of soaking time on leaching rate of elements

类别	浸泡时间/min	元素浸出率/%				
		Pb	Cd	As	Hg	Cr
灵芝片	10	3.1±5.2	3.1±5.4	9.6±13.8	0.0	1.7±2.6
	30	5.8±8.1	4.2±6.2	14.3±13.9	0.0	2.2±3.5
	60	7.0±10.0	5.0±6.7	22.5±12.3	0.0	2.5±2.8
	180	10.1±16.3	10.2±15.2	31.6±11.8	0.0	4.2±5.7
	420	15.8±22.7	11.5±14.0	33.5±13.4	0.0	5.8±6.6
灵芝	10	2.8±3.5	2.7±3.4	1.4±2.4	0.0	1.6±2.7
	30	4.1±6.2	4.0±4.5	5.0±6.9	0.0	1.7±2.6
	60	4.6±5.3	4.1±3.5	8.7±9.6	0.0	2.0±3.4
	180	9.8±10.7	8.0±11.5	22.9±12.4	0.0	3.6±3.7
	420	17.1±14.2	10.6±13.5	34.6±18.3	0.0	5.5±7.2

2.5.2 酒泡法

不同浓度白酒对元素浸出率的影响结果见表 9。汞在不同浓度的白酒浸泡液中均未检出,镉在浸泡 12 个月的白酒中检出。随着浸泡时间的增加,40° 白酒中元素浸出率为铅>砷>铬>镉,50° 白酒中浸出率为铅>砷>铬>镉,60° 白酒中浸出率为铅>铬>砷>镉。灵芝片的总浸出率高于灵芝。

3 讨论

与王军仓^[18]、范蕾等^[19]、张泽泉等^[20]研究结果相比,本次研究的灵芝中 5 种有毒有害元素的检测含量范围基本与其一致;Pb、Cd 的检测均值低于文献中 Pb 0.407^[20]、0.725 mg/kg^[18] 和 Cd 0.338^[18]、0.415 mg/kg^[20];Hg 的检出最大值高于文献中 0.044^[18]、0.052 7^[19]、0.137 mg/kg^[20]的结果值。从单因子污染指数结果来看,有 3 份 Pb、Cd、Hg 的高值样品存在污染风险;从内梅罗综合污染指数结果来看,结果值小于吴艾琳等^[9]得出的重庆市市售食用菌中 Pb、As、Cd 综合污染指数(13.159)。研究结果表明我市市售灵芝中虽然有少量样品高污染,但总体处于安全水平。灵芝属于多孔菌科真菌,天然对重金属具有富集作用,其对有毒有害元素吸收富集能力

强弱顺序依次为 Hg>Cd>Pb^[21],与本研究提示需关注的元素种类一致,说明灵芝中有毒有害元素的污染需持续关注。灵芝中有毒有害元素污染主要有以下几方面原因:一是通过土壤-植物系统的迁移转化^[22]被灵芝吸收和累积;二是工业污染、汽车尾气、污水排废等环境污染;三是生产过程中品种选择、栽培植保、收割、翻晒、存储和加工等因素。

丽水是灵芝的重要生产种植基地,当地居民食用灵芝的习惯由来已久,随着灵芝“食药同源”的身份被广泛认同,其在大众饮食保健中的占比将会越来越高。根据本次调查研究,丽水市灵芝食用人群的 5 种有毒有害元素膳食暴露水平均处于可接受范围,女性略高于男性,总体风险较低,这与灵芝的膳食摄入量较少有关。Pb、Cd、As、Hg 的每日膳食暴露量占比健康指导值均小于 1%,铬的每日膳食暴露量占比健康指导值为 2.83%;高消费人群(P₉₅)的暴露量是平均暴露量的 3.1~3.3 倍,Pb、Cd、As、Hg 的每日膳食暴露量占比健康指导值均小于 3%,铬的每日膳食暴露量占比健康指导值为 9.33%,其中女性高消费人群的每日膳食暴露量占比健康指导值为 10.37%,需引起关注。龚地萍和王军^[23]对重庆市万州区居民膳食有毒有害元素摄入水平的

表9 不同浓度白酒对元素浸出率的影响
Table 9 Effect of Baijiu with different concentration on element leaching rate

类别	浸泡时间	元素浸出率/%											
		Pb			Cd			As			Hg		
		40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°	40°	50°	60°
灵芝片	7 d	13.4±6.2	11.4±3.9	10.1±8.1	0.0	0.0	0.0	21.4±17.6	14.8±7.0	11.7±8.2	0.0	0.0	15.5±16.3
灵芝		16.3±11.6	18.0±2.3	12.1±7.3	0.0	0.0	0.0	16.8±8.0	15.1±8.7	12.0±6.5	0.0	0.0	16.3±16.6
灵芝片	15 d	25.7±11.5	19.4±7.2	20.0±11.0	0.0	0.0	0.0	30.1±19.1	25.9±11.3	19.9±10.2	0.0	0.0	18.0±17.4
灵芝		19.5±11.1	19.3±11.0	17.4±11.3	0.0	0.0	0.0	21.7±15.2	20.0±8.0	18.5±7.0	0.0	0.0	19.6±19.8
灵芝片	30 d	28.7±8.6	28.7±10.5	34.4±13.0	0.0	0.0	0.0	37.7±13.6	32.8±9.9	25.6±16.9	0.0	0.0	23.3±22.3
灵芝		26.3±11.6	26.2±12.5	30.4±19.1	0.0	0.0	0.0	27.3±5.2	25.7±8.8	23.9±6.1	0.0	0.0	24.9±21.9
灵芝片	3 m	33.9±20.9	40.1±21.4	42.9±18.0	0.0	0.0	0.0	48.4±13.7	44.8±10.0	30.0±13.9	0.0	0.0	29.6±23.0
灵芝		29.0±13.5	34.9±20.8	34.6±16.8	0.0	0.0	0.0	35.7±15.4	37.3±17.9	28.2±13.9	0.0	0.0	37.8±37.3
灵芝片	6 m	47.4±22.7	52.3±18.1	57.7±18.0	0.0	0.0	0.0	57.1±19.8	53.5±15.9	39.8±12.2	0.0	0.0	36.2±29.3
灵芝		44.9±22.7	48.7±20.0	45.6±26.2	0.0	0.0	0.0	40.2±16.6	43.1±20.9	30.8±17.4	0.0	0.0	41.6±38.6
灵芝片	12 m	61.1±22.9	63.0±14.5	65.7±12.9	8.3±3.9	10.1±7.0	8.7±3.8	64.7±13.8	55.6±25.9	39.2±17.5	0.0	0.0	39.1±33.7
灵芝		56.6±23.7	58.5±25.7	54.8±21.0	7.4±7.9	9.7±7.3	9.3±7.4	43.6±27.4	52.8±19.9	36.4±11.7	0.0	0.0	44.3±40.3

研究显示,铬的日均暴露量为 0.81 μg/(kg·BW),其中蔬菜水果贡献量最大(65.26%),其次为谷类(18.54%)。根据第五届中国总膳食研究^[24]显示,我省的蔬菜水果和谷类消费量均大于四川省,其中谷类消费量为四川省的 1.5 倍,以此粗略推算,我省居民铬的日均暴露量约为 0.90 μg/(kg·BW),对于灵芝高消费人群而言,灵芝的铬贡献量可能导致 Cr 摄入量达到 *PTDI* 0.96 μg/(kg·BW) 的健康指导值,产生暴露风险。但铬在自然界中主要以三价 Cr 和六价 Cr 两种形态存在,三价铬是人体必需的营养元素,而六价 Cr 却被国际癌症研究机构列为一级致癌物^[17]。倪张林等^[25]的研究显示 6 份干食用菌中有 1 份野生牛肝菌检出六价铬,其含量约为总铬含量的 10%,杨海锋等^[26]在所检的 6 份干、鲜食用菌中均未检出六价铬。因此,以总铬含量进行评估存在风险被高估的现象,需区分不同价态估算铬含量,做出更严谨的评估。

为进一步评价食用方式对灵芝有毒有害元素膳食暴露的影响水平,采用水泡法和酒泡法考察元素浸出率,数据结果表明,汞元素的浸出可能性极低,推测可能与其在灵芝体内的存在形式有关。灵芝片的总体浸出率高于灵芝,推测可能与其形态、厚度有关,灵芝粉碎为块状,相比灵芝片的切片状,浸出的速度和总量都略低。水泡法中砷的浸出率最高,酒泡法中铅的浸出率最高,最高浸出率均小于 70%,食用方式对元素摄入有稀释作用。

本研究存在一定的不确定性,主要在于以下 4 个方面:(1)研究中灵芝膳食暴露以直接服用的方式进行评估存在一定程度的高估,根据元素浸出率实验结果,泡茶、泡酒等食用方式对 5 种元素均存在不同程度的稀释作用;(2)评估仅包含了通过灵芝摄入的 5 种有毒有害元素的膳食暴露量,未考虑其他膳食来源,数据全面性存在不确定性;(3)检测样品数量偏少,数据代表性存在不确定性;(4)研究中灵芝的有毒有害元素含量数据和消费量数据来源不完全一致,可能带来不确定性。

综上所述,丽水市市售灵芝中 Pb、Cd、As、Hg、Cr 的污染程度整体较低,虽存在少量高值样品,总体处于安全水平。丽水市灵芝食用人群的 5 种有毒有害元素膳食暴露水平均处于可接受范围,总体风险较低。为促进丽水灵芝产业的健康发展,有关部门仍需引起重视,控制工业三废及生活污染物的排放,减少工业污水的灌溉,改善种植地周边环境,远离被汽车废气排放污染的公路等,进一步保障灵芝的品质。

参考文献

- [1] 刘高强.“瑞草”灵芝之现代研究[J]. 菌物学报, 2020, 39(1): 1-6.
- LIU G G. The modern research on *Ganoderma lingzhi* (China “Ruicao”)[J]. *Mycosystema*, 2020, 39(1): 1-6.
- [2] 何伯伟, 徐丹彬, 马蕾, 等. 浙江省灵芝产业的发展及其安全生产要求[J]. 食药菌, 2016, 24(6): 353-357.
- HE B W, XU D B, MA L, et al. The development and safety production requirements of *Ganoderma lucidum* industry in Zhejiang Province[J]. *Edible and Medicinal Mushrooms*, 2016, 24(6): 353-357.
- [3] 叶晓菊. 龙泉市灵芝产业现状及发展建议[J]. 农家致富顾问, 2021, 12: 22.
- YE X J. Status and development suggestions of *ganoderma lucidum* industry in Longquan City [J]. *Nongjia Zhifu Guwen*, 2021, 12: 22.
- [4] 韩省华. 浙江省食用菌产业发展历史与建议[J]. 食药菌, 2020, 28(2): 141-144.
- HAN S H. Development history and suggestion of edible mushroom industry in Zhejiang Province[J]. *Edible and Medicinal Mushrooms*, 2020, 28(2): 141-144.
- [5] 何伯伟, 姜娟萍, 徐丹彬, 等. 浙江省中药材2019年产销形势及产业提升发展建议[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(9): 1776-1800.
- HE B W, JIANG J P, XU D B, et al. Production and marketing situation of Chinese medicinal materials in Zhejiang Province in 2019 and suggestions for industrial improvement and development [J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2020, 61(9): 1776-1800.
- [6] 何伯伟, 杨兵勋, 王松琳, 等. 浙江发展铁皮石斛等食药物质产业的对策建议[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(10): 1903-1905, 1909.
- HE B W, YANG B X, WANG S L, et al. Countermeasures and suggestions for the development of *Dendrobium officinale* industry in Zhejiang Province[J]. *Journal of Zhejiang Agricultural Sciences*, 2021, 62(10): 1903-1905, 1909.
- [7] 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. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定: GB 5009.268—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard-Determination of multielement in food: GB 5009.268—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [8] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定: GB 5009.17—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- The National Health Commission, State Administration for Market Regulation. National food safety standard- Determination of total mercury and organic mercury in food : GB 5009.17—2021 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021.
- [9] 吴艾琳, 罗书全, 赵怡楠, 等. 基于污染指数法对重庆市市售食品中重金属污染调查及评价[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(2): 175-180.
- WU A L, LUO S Q, ZHAO Y N, et al. Survey and evaluation of heavy metal pollution of food in Chongqing by contamination index method [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2021, 33(2): 175-180.
- [10] 陈洪浪, 林莹波, 罗肖华, 等. 山药重金属污染情况文献调研[J]. 中成药, 2020, 42(10): 2508-2808.
- CHEN H L, LIN Y B, HUO X H, et al. Literature survey on heavy metal pollution in yam [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2020, 42(10): 2508-2808.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2020年版[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China 2020[S]. Beijing: The Medicine Science and Technology Press of China, 2020.
- [12] 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. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. National food safety standard- Limit of pollutants in food: GB 2762—2017 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [13] 中华人民共和国农业部. 农、畜、水产品污染监测技术规范: NY/T 398—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Technical specifications for monitoring pollution of agricultural, livestock, and aquatic products: NY/T 398—2000 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.
- [14] EFSA Panel On Contaminants in the Food Chain (Contam). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food [J]. *EFSA Journal*, 2012, 10(12): 2985.
- [15] 洪宇伟, 李海鹏, 谢鑫鑫, 等. 杭州市富阳区本地产大米中重金属含量水平及其膳食暴露评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2022, 34(3): 437-442.
- HONG Y W, LI H P, XIE X X, et al. Occurrence and exposure assessment of heavy metals in local-planted rice collected from Fuyang district of Hangzhou [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2022, 34(3): 437-442.
- [16] 任韧, 龚立科, 王姝婷, 等. 杭州产大米中重金属污染状况调查及暴露风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(12): 1516-1519.
- REN R, GONG L K, WANG S T, et al. Survey of heavy metal contamination and risk assessment of exposure in Hangzhou indigenous rice [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2020, 30(12): 1516-1519.
- [17] 黄雅琳, 包汇慧, 邱雪娇, 等. 我国9省铁皮石斛食用情况及消费人群4种常见重金属累积暴露评估研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2024, 36(1): 39-48.
- HUANG Y L, BAO H H, QIU X J, et al. Risk assessment of specific heavy metals cumulative exposure to *dendrobium officinale* in nine provinces in China [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2024, 36(1): 39-48.
- [18] 王军仓. 灵芝中4种重金属元素含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(4): 186-187.

- WANG J C. Content Determination of Four Heavy Metal Elements in *Ganoderma lucidum* [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2018, 46(4): 186-187.
- [19] 范蕾, 刘敏, 余乐, 等. ICP-MS分析丽水地产灵芝中的重金属元素[J]. *中国现代应用药学*, 2019, 36(7): 837-840.
- FAN L, LIU M, YU L, et al. Determination of Heavy Metals in *Ganoderma* from Lishui by ICP-MS [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2019, 36(7): 837-840.
- [20] 张泽泉, 罗翠婷, 洪臣熙, 等. 延平区野生灵芝中29种元素含量分析[J]. *海峡预防医学杂志*, 2020, 26(5): 49, 110.
- ZHANG Z Q, LUO C T, HONG C X, et al. Analysis of 29 elements in wild *Ganoderma lucidum* in Yanping district [J]. *Strait Journal of Preventive Medicine*, 2020, 26(5): 49, 110.
- [21] 王皋. 不同食用菌重金属含量测定及富集能力初步研究[D]. 河北: 河北工程大学, 2017.
- WANG G. Different edible fungus determination of heavy metal content and preliminary study on the enrichment capability [D]. Hebei: Hebei University of Engineering. 2017.
- [22] 陈伟平, 汪昕, 陈梦, 等. 市售灵芝孢子粉质量风险分析[J]. *现代食品*, 2022, 25: 199-204.
- CHEN W P, WANG X, CHEN M, et al. Quality risk analysis of *Ganoderma lucidum* spore powder [J]. *Modern Food*, 2022, 25: 199-204.
- [23] 龚地萍, 王军. 重庆市万州区居民膳食结构与重金属摄入水平研究[J]. *中国初级卫生保健*, 2020, 34(12): 14-15, 25.
- GONG D P, WANG J. Study on dietary structure and heavy metal intake levels of residents in Wanzhou District, Chongqing [J]. *Chinese Primary Health Care*, 2020, 34(12): 14-15, 25.
- [24] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次全国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- WU Y N, ZHAO Y F, LI J G. The fifth Chinese Total Diet Study [M]. Beijing: Science Press, 2018.
- [25] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 等. 微波灰化-液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用测定干食用菌中的三价铬和六价铬[J]. *色谱*, 2014, 36(2): 174-178.
- NI Z L, TANG F B, QU M H, et al. Determination of trivalent chromium and hexavalent chromium in dried edible fungi by microwave ashing-liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 36(2): 174-178.
- [26] 杨海锋, 陈磊, 宋卫国, 等. HPLC-ICP-MS联用测定食用菌中的Cr(Ⅲ)和Cr(Ⅵ)[J]. *食用菌学报*, 2018, 25(2): 126-131.
- YANG H F, CHEN L, SONG W G. Determination of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in edible fungi by high performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Acta Edulis Fungi*, 2018, 25(2): 126-131.