

电感耦合等离子体质谱法分析灵芝孢子油中的微量元素含量

肖小丽¹, 王晓琴¹, 黄秀丽¹, 梁绍成¹, 朱文娟¹, 甘文静¹, 郭衍彪²

(1. 惠州市食品药品检验所, 广东惠州 516000) (2. 佛山科学技术学院, 广东佛山 528000)

摘要: 食品中的微量元素分析对食品安全控制与营养评价有着重要的意义, 为正确评价灵芝孢子油的使用、药用价值提供参考。取市售灵芝孢子油, 运用微波消解仪消解灵芝孢子油样品, 消解过程采用硝酸+双氧水酸体系预处理, 减少了酸的使用, 消解更完全。利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 在碰撞模式下测定灵芝孢子油中 24 种微量元素含量。实验结果表明, 灵芝孢子油中含量丰富的有益微量元素, 尤其以 Ca、P、Mg、Fe、K 和 Zn 的含量居多, 其次为 Na、Sn、Sr、Cr、Cu、B 和 Mn; 有害微量元素 Pb、As 和 Hg 含量符合保健食品污染物限量要求。对于所测元素, Hg 的线性范围为 0~1 μg/L, 其他元素的线性范围为 0~100 μg/L, 仪器检出限在 0.03~7.0 μg/L 之间, 方法定量限在 0.1~23.33 μg/kg 之间, 加标回收率在 84.16%~107.00% 之间, 相对标准偏差 0.83%~4.25% (n=6) 之间。研究发现该方法精密度、灵敏度高, 结果可靠。

关键词: 灵芝孢子油; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱法

文章编号: 1673-9078(2017)8-282-288

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.8.041

Analysis of Trace Elements in *Ganoderma lucidum* Spore Oil by ICP-MS

XIAO Xiao-li¹, WANG Xiao-qin¹, HUANG Xiu-li¹, LIANG Shao-cheng¹, ZHU Wen-juan¹, GAN Wen-jing¹, GUO Yan-biao²

(1. Huizhou Institute for Food and Drug Control, Huizhou 516000, China) (2. Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: The analysis of trace elements in food is necessary for food safety control and nutrition evaluation. This can provide a reference for the proper evaluation of the edible and medicinal value of *Ganoderma lucidum* spore oil. Commercial *G. lucidum* spore oil was digested using a microwave digestion system. Pretreatment with a nitric acid and hydrogen peroxide acid system was carried out for the digestion process. This reduced the use of acid and allowed the digestion to be more complete. The concentrations of 24 trace elements in *G. lucidum* spore oil were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in collision mode. The results indicated that *G. lucidum* spore oil was rich in calcium, phosphorus, magnesium, iron, potassium, and zinc, followed by sodium, tin, strontium, chromium, copper, boron, and manganese. Furthermore, the concentrations of the toxic trace elements lead, arsenic, and mercury were lower than the limits required for health food pollutants. For all measured elements, the linear range of mercury was 0~1 μg/L, and the linear ranges of other elements were 0~100 μg/L. The limit of detection for the instrument ranged from 0.03~7.0 μg/L. The limit of quantitation for the method was in the range of 0.1~23.33 μg/kg. The recoveries ranged from 84.16% to 107.00%, and the relative standard deviations were between 0.83% and 4.25% (n=6). In conclusion, the method demonstrates high precision and sensitivity, and yields reliable results.

Key words: *Ganoderma lucidum* spore oil; trace elements; inductively coupled plasma mass spectrometry

食品中的元素包括有益微量元素和有害微量元素^[1~3]。人体若不能摄取或吸收足够量的必需或有益的微量元素可能会导致微营养失调, 出现一些新陈代谢和病理、生理紊乱等现象^[4]。然而, 食品中的有害微量

收稿日期: 2017-02-15

基金项目: 广东省省级科技计划项目 (2015A030401012)

作者简介: 肖小丽 (1986-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品安全检测技术研究与开发

通讯作者: 黄秀丽 (1978-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 食品、药品、化妆品等检测技术研究

元素过高, 则可能会引发严重的食品安全问题, 例如 Pb 等有害微量元素含量过高, 则导致血铅含量过高, 影响人体健康^[5]。食品中的微量元素分析对食品安全控制与营养评价和维持人体的健康有着重要的意义。

灵芝孢子油是从破壁灵芝孢子粉中萃取的油脂物质, 具有抑制肿瘤细胞生长、抗癌及提高免疫力等功效^[6-9]。灵芝孢子油富含不饱和脂肪酸、三萜类灵芝酸和甾醇等物质, 同时还含有硒和有机锗等微量元素。有机锗可诱导人体产生、激活 NK 细胞和巨噬细胞活性, 参与免疫调节^[10]。灵芝孢子油因其抗癌等特性,

受到众多消费者的青睐。因此,对灵芝孢子油微量元素进行分析,具有重要意义。

随着原子吸收分光光度计、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-MS)等大型精密仪器的应用,微量元素在中药材药效及食品营养保健等方面发挥的作用也日益受到重视。自成功实现以ICP作为质谱仪的离子源以来^[1],ICP-MS在无机元素的分析上得到了迅速发展,并以其灵敏度高、线性范围宽和检出限低等优点成为食品中多元素含量分析方面的主流技术^[12-14]。目前运用ICP-MS进行灵芝孢子油多种元素测定的应用还未见报道,已有的前处理方法也各有不足,本研究采用硝酸与双氧水的酸体系分阶段对样品进行处理,消解效果比较好。但是ICP-MS对于测定汞元素存在一定的缺陷,一般ICP-MS配备的采样锥为镍锥,高浓度汞极易吸附在采样锥上,从而影响最终汞的结果。本文通过对灵芝孢子油中24种微量元素含量进行分析,为正确评价灵芝孢子油食用、药用价值提供参考文献。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

灵芝孢子油原油由广东某公司提供;灵芝孢子油(100%)软胶囊、破壁灵芝孢子粉及灵芝子实体购买于专卖店、药店或官方旗舰店。

银、铝、砷、硼、钡、钙、镉、铬、铜、铁、汞、钾、锂、镁、锰、钠、镍、磷、铅、铋、硒、锡、锶和锌元素单标1000 mg/L,购买于国家有色金属研究院。使用前用1%硝酸逐级稀释配置成相应浓度的混合标准溶液;硝酸(德国默克公司);双氧水(西陇化工股份有限公司);质谱调谐液(7Li, 89Y, 140Ce, 205Tl): 1 μg/L,安捷伦公司提供;高纯氩(99.999%),惠州正邦气体有限公司;高纯氮气(99.999%),惠州正邦气体有限公司。

1.2 主要设备

7900型ICP-MS(美国安捷伦);BHW-09C电热消解仪(上海博通);Synergy超纯水仪(美国Millipore);MARS6微波消解仪(美国CEM)。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

称取样品(精确至0.1 mg)于聚四氟乙烯微波管中,加6 mL硝酸,置于电热消解仪中,加热至120 °C预消解30 min,关闭电热消解仪,待温度冷却至室温,

再加入2 mL双氧水于微波管中,放置30 min。放置微波管垫片并拧紧微波管盖,于微波消解仪中开始微波消解。微波消解结束后,将消解好的样品溶液置于电热消解仪中进行赶酸处理(120 °C, 2 h)。赶酸完毕并冷却后,用超纯水洗涤并转移至50 mL比色管中定容,混匀待测,同时做试剂空白。

1.3.2 仪器条件

按照仪器标准操作规程,进行仪器调谐,选择合适仪器条件,包括雾化器流速、蠕动泵转速和射频功率等,确定仪器条件(见表1),使得氧化物比率(以CeO⁺/Ce计)为2.4%,双电荷离子比率(以Ce⁺⁺/Ce⁺,计)为1.6%。

表1 仪器参数

Table 1 Instrument parameters

参数	数值	参数	数值
RF 功率	1150 W	载气流速	0.80 L/min
蠕动泵转速	0.5 rps	碰撞气流速	3 mL/min
采样深度	7 mm	雾化室温度	2 °C
等离子体气体流速	15 L/min	补偿气流速	0.80 L/min

1.3.3 各元素标准溶液线性范围、仪器检出限、方法定量限

准确吸取适量各元素标准溶液于50 mL容量瓶中,以1%硝酸稀释至所需浓度。由于Hg易沉积在ICP-MS的镍采样锥上,所以Hg的浓度最高为1 μg/L。Hg的浓度依次为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/L,其余元素浓度依次为0、2、5、10、20、50、100 μg/L。本文采用空白标准偏差评定检出限。以1%硝酸为空白溶液,进样20次,计算仪器检出限、方法定量限。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 前处理方法的选择

元素检测中前处理方法有湿法消解法、干法消解法以及微波消解法。通过实验发现,这几种前处理方法各有优缺点。湿法消解法简单快速,由于灵芝孢子油脂肪含量高,在消解过程中极易发生样品喷溅的现象,消解会有损失;干法消解法适于固体类样品,对于油类样品不建议用干法消解;此外,微波消解法广泛应用于食品元素分析的前处理中,具有消化能力强,样品污染小等优点,但是微波消解法称样量较小,同时对于蛋白质、脂肪含量高的样品亦消解不完全,需选择合适的酸配比。

用ICP-MS测定灵芝孢子油中微量元素,由于氯化物离子对检测干扰严重,所以不用盐酸处理样品

[15]。本文结合以上方法的优缺点，建立了灵芝孢子油前处理的硝酸+双氧水酸体系的微波消解法。由于双氧水在酸性条件下的快速反应特性，为了减少样品反应剧烈溢出损失，采取先加硝酸对样品进行预消解，待冷却后再加双氧水，既可发挥双氧水的反应特性，同时可以减少消解过程中的损失。微波消解条件详见表2。

表2 微波消解条件

Table 2 Microwave digestion conditions

阶段	升温 /降温时间/min	控制温度 /°C	恒温时间 /min
升温 (0~180 °C)	30	180	0
恒温 (180 °C)	0	180	30
降温 (180 °C-室温)	15	室温	0

表3 不同酸体系样品消解情况

Table 3 Sample digestion of different acid systems

酸体系	消解样液
8 mL 硝酸	样液悬浊，进样需过滤
4 mL 硝酸+4 mL 双氧水	样液悬浊，进样需过滤
5 mL 硝酸+3 mL 双氧水	轻微悬浊
6 mL 硝酸+2 mL 双氧水	澄清透明
7 mL 硝酸+1 mL 双氧水	轻微悬浊

表4 线性相关系数、仪器检出限和方法定量限

Table 4 Linear correlation coefficient, LOD of the instrument, and LOQ of the method

元素	线性范围/(µg/L)	相关系数	仪器检出限/(µg/L)	方法定量限/(µg/kg)
Ag	0~100	0.9994	0.03	0.1
Al	0~100	0.9990	0.6	2
As	0~100	0.9986	0.09	0.3
B	0~100	0.9993	0.9	3
Ba	0~100	0.9995	0.3	1
Ca	0~100	0.9954	6.0	20
Cd	0~100	0.9998	0.06	0.2
Cr	0~100	0.9999	0.09	0.3
Cu	0~100	0.9999	0.09	0.3
Fe	0~100	0.9978	0.9	3
K	0~100	0.9952	3.0	10
Li	0~100	0.9991	0.3	1
Mg	0~100	0.9987	0.4	1.33
Mn	0~100	0.9992	0.06	0.20
Na	0~100	0.9961	7.0	23.33
Ni	0~100	0.9993	0.07	0.23
Pb	0~100	0.9997	0.07	0.23
Sb	0~100	0.9996	0.07	0.23
Se	0~100	0.9995	0.09	0.30

不同酸体系样品消解情况，结果见表3。电感耦合等离子体质谱仪对于上机时的样液要求比较高，样液酸浓度不能太高，且澄清透明。由表3可以看出，6 mL 硝酸+2 mL 双氧水，样品消解的最好。其他四种酸体系，样液都存在一定程度的悬浊。样液悬浊，说明样品消解不完全，同时为了上机样液需经过滤处理，则会产生损失，从而影响最终的测定结果。因此，通过只加硝酸与硝酸+双氧水不同配比，得出最佳酸体系为6 mL 硝酸+2 mL 双氧水。

2.1.2 干扰及校正

ICP-MS 的多个干扰因素中，多原子离子的质谱重叠对测定结果的影响最为显著，也是质谱干扰中最复杂、最严重的干扰。碰撞池反应模式可以极大的克服多原子离子的干扰，如钾、钙、钠、镁和锌等元素，此外氦气作为碰撞气可以避免新的干扰物质的生成。在试验中，以高纯氦气(99.999%)作为碰撞气体，通过实验优化得出，流速为3 mL/min，既可以保证大部分元素的信号值不受较大的影响，还能消除绝大多数多原子离子的干扰。

2.1.3 线性关系、仪器检出限及方法定量限

各元素测定的相关系数、仪器检出限(µg/L)和方法定量限(µg/kg)见表4。

转下页

接上页

Sr	0~100	0.9996	0.09	0.30
Sn	0~100	0.9998	0.09	0.30
P	0~100	0.9999	0.6	2.00
Zn	0~100	0.9990	0.8	2.67
Hg	0~1	0.9997	0.07	0.23

表 5 加标回收率及精密度分析 (n=6)

Table 5 Recoveries and relative standard deviations (n=6)

元素	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)	回收率/%	RSD(n=6)
Ag	0	2.500	2.394	95.76	3.22
Al	4.559	2.500	2.303	92.12	2.43
As	0.038	2.500	2.609	104.36	1.71
B	1.448	2.500	2.471	98.84	2.22
Ba	0	2.500	2.665	106.60	2.11
Ca	113.041	5.000	5.114	102.28	2.52
Cd	0.085	2.500	2.597	103.88	1.31
Cr	1.535	2.500	2.298	91.92	1.60
Cu	1.435	2.500	2.104	84.16	0.86
Fe	23.184	5.000	4.876	97.52	2.29
Hg	0	2.500	2.605	104.20	3.23
K	16.747	5.000	5.098	101.96	3.35
Li	0.008	2.500	2.335	93.40	1.77
Mg	60.109	5.000	5.212	104.24	1.59
Mn	0.417	2.500	2.556	102.24	1.67
Na	104.042	5.000	4.979	99.58	1.38
Ni	0.180	2.500	2.597	103.88	0.83
P	106.895	5.000	5.306	106.12	3.97
Pb	0.056	2.500	2.675	107.00	1.72
Sb	0.003	2.500	2.467	98.68	1.74
Se	0.084	2.500	2.388	95.52	4.25
Sn	32.704	5.000	4.786	95.72	2.05
Sr	2.090	2.500	2.444	97.76	1.19
Zn	8.390	2.500	2.611	104.44	3.46

表 6 灵芝孢子油原油中 24 种微量元素含量 (mg/kg)

Table 6 Concentrations of 24 trace elements in crude *Ganoderma lucidum* spore oil

项目	Ca	P	K	Mg	Na	Fe	Zn	Cu
灵芝孢子油原油	113.03	106.92	16.71	60.14	4.03	23.21	8.43	1.44
项目	Mn	Se	Sr	Sn	Ni	Li	B	Cr
灵芝孢子油原油	0.46	0.08	2.13	2.73	0.21	0.01	1.43	1.52
项目	Ba	Al	Ag	Sb	Cd	Pb	As	Hg
灵芝孢子油原油	0.00	4.64	0.00	0.00	0.11	0.08	0.03	0.00

注: 加粗字体为有益微量元素, 其他为有害微量元素。

2.1.4 加标回收率与精密度分析

灵芝孢子油经微波消解后, 使用 ICP-MS 法测定 24 种元素本底值; 在灵芝孢子油样品中加入一定浓度

的标准溶液处理同上, 重复 6 次, 计算加标回收率和相对标准偏差。灵芝孢子油中 24 种元素本底值及加标回收率结果见表 5。24 种元素的加标回收率为

84.16%~107.00%，相对标准偏差为 0.83%~4.25%。

2.1.5 实际样品测定

对灵芝孢子油原油及 10 种不同品牌灵芝孢子油 (100%) 软胶囊中的 24 种微量元素含量进行了测定，有益微量元素包括 Ca、P、K、Mg、Na、Fe、Zn、Cu、Mn、Se、Sr、Sn、B、Cr、Li 和 Ni，有害微量元素包括 Ag、Al、Ba、Sb、Cd、Pb、As 和 Hg。灵芝孢子油原油中 24 种元素含量见表 6，灵芝孢子油原油中含有上述 11 种有益微量元素，其中 Ca、P、Mg、Fe、K 和 Zn 含量较高，其次为 Na、Sn、Sr、Cr、Cu、B 和 Mn，含量较少的有 Ni、Se 和 Li。有害微量元素 Al、Cd 含量相对较高，其次为 Pb、As，不含有 Ag、

Ba、Sb 和 Hg 有害微量元素。灵芝孢子油中 Pb、As 和 Hg 含量符合《GB 2762 保健食品》污染物限量标准。

对市售 10 个不同品牌灵芝孢子油 (100%) 软胶囊中 24 种微量元素含量也进行了测定，见表 7。结果显示，10 种不同品牌灵芝孢子油，其有益微量元素含量有差异，其中 K、Na、Zn、Sn 和 B 含量差异较大，尤其是 Zn，含量在 1.83~386.54 mg/kg 之间，平均含量为 86.33 mg/kg，有害微量元素含量也有差异，其中以 Al 含量差异较大，含量在 3.04~9.02 mg/kg 之间，平均含量为 1.76 mg/kg。

表 7 10 个品牌灵芝孢子油其 24 种微量元素含量及平均值 (mg/kg)

Table 7 Concentrations of 24 trace elements in ten brands of *Ganoderma lucidum* spore oil and their average values

项目	Ca	P	K	Mg	Na	Fe	Zn	Cu
不同品牌灵芝孢子油	62.53~188.01	53.86~116.22	6.22~60.81	35.61~87.73	0.12~9.43	18.11~45.86	1.83~386.54	0.81~2.53
	91.84	61.71	22.08	45.62	4.70	24.26	86.33	1.16
项目	Mn	Se	Sr	Sn	Ni	Li	B	Cr
不同品牌灵芝孢子油	0.06~1.02	0.00~0.64	1.31~2.83	0.51~7.23	0.03~0.24	0.00~0.15	0.23~4.91	1.41~2.24
	0.25	0.09	1.73	0.01	0.14	0.07	0.02	1.55
项目	Ba	Al	Ag	Sb	Cd	Pb	As	Hg
不同品牌灵芝孢子油	0.00~0.18	3.04~9.02	0.00~0.06	0.00~0.01	0.08~0.16	0.00~0.11	0.00~0.03	-
	0.08	1.76	0.03	0.00	0.12	0.07	0.00	-

注：加粗字体为有益微量元素，其他为有害微量元素。

2.2 不同品牌破壁灵芝孢子粉、子实体中微量元素的分析

表 8 10 个不同品牌灵芝孢子粉及子实体中 24 种微量元素含量及平均值

Table 8 Concentrations of 24 trace elements in ten different brands of *Ganoderma lucidum* spore powder and fruiting body, and their average values

项目	Ca/(g/kg)	P/(g/kg)	K/(g/kg)	Mg/(g/kg)	Na/(mg/kg)	Fe/(mg/kg)	Zn/(mg/kg)	Cu/(mg/kg)
灵芝	0.18~0.57	1.12~2.70	0.56~1.15	0.20~0.61	0.11~9.02	43.42~632.10	12.43~34.22	9.12~16.84
孢子粉	0.25	1.96	0.88	0.33	4.74	159.52	21.31	13.89
灵芝子	0.29~0.33	3.12~3.44	1.77~3.25	0.54~0.92	-	98.20~331.91	13.32~25.14	5.65~19.78
实体	0.32	3.29	2.34	0.73	-	187.13	17.08	10.72
项目	Mn/(mg/kg)	Se/(mg/kg)	Sr/(mg/kg)	Sn/(mg/kg)	Ni/(mg/kg)	Li/(mg/kg)	B/(mg/kg)	Cr/(mg/kg)
灵芝	2.37~70.51	0.01~0.20	1.11~7.04	0.00~5.42	0.01~6.20	0.02~0.09	0.00~2.12	0.72~7.73
孢子粉	11.29	0.07	4.47	1.91	1.65	0.06	0.98	2.73
灵芝子	12.01~24.13	0.02~0.20	4.63~6.89	0.00~6.23	3.34~22.41	0.00~0.04	0.00~0.81	5.00~9.78
实体	17.86	0.10	5.91	2.35	9.83	0.02	0.27	7.39
项目	Ba/(mg/kg)	Al/(mg/kg)	Ag/(mg/kg)	Sb/(mg/kg)	Cd/(mg/kg)	Pb/(mg/kg)	As/(mg/kg)	Hg/(mg/kg)
灵芝	0.65~1.61	15.23~46.14	0.03~0.07	0.00~0.01	0.00~0.22	0.00~0.20	0.01~0.23	-
孢子粉	1.11	25.79	0.05	0.00	0.16	0.10	0.11	-
灵芝子	0.82~1.83	41.92~67.23	0.01~0.06	0.00~0.02	0.06~0.13	0.00~0.14	0.04~0.10	-
实体	1.13	54.85	0.03	0.01	0.09	0.08	0.08	-

注：加粗字体为有益微量元素，其他为有害微量元素。

利用上述方法对市售 10 个不同品牌破壁灵芝孢子粉及子实体中 24 种微量元素含量进行了测定,结果见表 8。灵芝孢子粉及子实体中有益微量元素 Ca、P、K 和 Mg 含量都比较高,尤其是 P 的含量。灵芝子实体中上述 4 种有益微量元素含量高于灵芝孢子粉。灵芝孢子粉及子实体中有害微量元素 Al 含量较高,其次为 Ba,有害微量元素 Pb、As 和 Hg 均低于《GB 2762 保健食品》污染物限量标准。

3 讨论

样品消解过程中,脂肪和蛋白质含量高的物质,单纯的硝酸消解都不容易将其消解完全。灵芝孢子油是从破壁灵芝孢子粉中萃取的油脂物质,为此脂肪含量高;灵芝孢子粉为棕褐色粉状物,外观极其细腻,因为破壁后会有孢子油渗出;子实体中含有较多的蛋白质。而这三种原料物质中,以灵芝孢子油最难消解。本研究建立了运用微波消解仪与硝酸+双氧水的酸体系进行消解的前处理方法,实验结果表明,该前处理能够将样品完全消解。

利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定灵芝孢子油中的 24 种元素,结果表明灵芝孢子油中含有比较丰富的有益微量元素,尤其以Ca、P、Mg、Fe、K和Zn的含量居多,其次为Na、Sn、Sr、Cr、Cu、B和Mn。具有保健作用的中草药含有丰富的微量元素,在中草药药效发挥过程中,微量元素的协同作用不可忽视^[16-19]。Zn能增强机体免疫力,促进淋巴细胞有丝分裂,能促使T细胞的功能增强,补体和免疫球蛋白增加等;Mg可以催化酶的激活和抑制及对细胞周期、细胞增殖及细胞分化的调控,与机体氧化应激和肿瘤发生有关,这与灵芝孢子油提高机体的非特异性免疫功能、抗肿瘤相吻合。灵芝孢子油中有害微量元素Al、Cd含量相对较高,Pb、As和Hg含量符合《GB 2762 保健食品》污染物限量标准。

灵芝孢子油、破壁灵芝孢子粉、灵芝子实体中有益微量元素、有害微量元素含量有差异。有益微量元素以灵芝子实体含量居多,其次为破壁灵芝孢子粉,灵芝孢子油是破壁灵芝孢子粉经 CO₂ 超临界萃取制得,制备的过程中可能会造成微量元素的损失。灵芝子实体和破壁灵芝孢子粉中有益微量元素 Ca、P、K 和 Mg 含量都比较高,尤其是 P。灵芝子实体和破壁灵芝孢子粉中有害微量元素 Al 和 Ba 含量较高,而灵芝孢子油中 Al 和 Cd 含量相对较高。推测由于环境污染严重,酸雨、采矿、冶炼、工业废气和工业废水等导致水体、土壤中 Al、Ba 和 Cd 含量较高,从而影响食品中 Al、Ba 和 Cd 的含量,这可能是造成灵芝及产

品中 Al、Ba 和 Cd 等含量比较高的原因之一^[20,21]。

卑占宇等人^[22],通过微波消解-火焰原子吸收光谱法测定冬虫夏草中的微量元素,结果表明冬虫夏草含有丰富的铁、铜、锌、锰、钙和镁,特别是锌的含量是其他保健中草药无法比拟的。这与冬虫夏草能增强机体的免疫力,抑制肿瘤细胞的生长,清热解毒、消肿、止痛、止血、补血以及保健等功能相吻合。本文对灵芝孢子油微量元素测定结果显示,Fe、Cu、Zn、Mn、Ca 和 Mg 等含量也比较丰富,所以,总的来说在一定程度上食用灵芝孢子油,对人体是有益处的。

灵芝孢子油、破壁灵芝孢子粉属于保健食品类,保健食品类的标准只对 Pb、As、Hg 和 Cr 这四类元素做了限量规定,且 Cr 的规定只是针对成品灵芝孢子油、灵芝孢子粉的包装物-胶囊壳。方法检测标准对于这四类元素的规定都是单元素测定,其中 Pb、Cr 采用原子吸收石墨炉法,As、Hg 采用原子荧光光度法。而灵芝子实体属于中药材类,药典并未对灵芝的各类元素做限量规定。相对于已有检测标准方法,本研究采用 ICP-MS 法同时测定 24 种元素,相对标准方法中单元素测定的方法具有快速、高效等优点。

4 结论

本研究建立了微波消解仪与硝酸+双氧水的酸体系进行消解的前处理方法,采用 ICP-MS 对灵芝孢子油中 24 种微量元素含量进行了测定。通过对灵芝孢子油中多种元素的分析,一方面可准确了解灵芝孢子油中有益微量元素的含量,另一方面可以掌握灵芝孢子油中有害微量元素的潜在危害水平。本研究结果对于评价灵芝孢子油食用、药用价值安全性研究具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] 张楠.食品中微量元素的健康风险评估[D].石家庄:河北大学,2008
ZHANG Nan. Health risk assessment of trace elements in food [D]. Shijiazhuang: Hebei University, 2008
- [2] 秦俊法,李增禧.中国微量元素研究二十年[J].广东微量元素科学,2004,11(12):1-20
QIN Jun-fa, LI Zeng-xi. Trace elements research for twenty years in China [J]. Trace Elements Science, 2004, 11(12): 1-20
- [3] 刘江晖,周华.ICP-MS 法同时测定食品中 8 种微量有害元素的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2004,14(1):3-4
LIU Jiang-hui, ZHOU Hua. Simultaneous determination of 8 trace toxic elements in food by ICP-MS [J]. Journal of

- Chinese Health Laboratory Technology, 2004, 14(1): 3-4
- [4] 张毓琪,陈叙龙.环境生物毒理学[M].天津:天津大学出版社,1993
- ZHANG Yu-qi, CHEN Xu-long. Environmental biology toxicology [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1993
- [5] 聂西度.碰撞/反应池-电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究[D].长沙:中南大学,2013
- NIE Xi-du. Study on the analysis of friction/reactor pool-inductively coupled plasma mass spectrometry in food analysis [D]. Changsha: Central South University, 2013
- [6] 李晔,朱忠敏,姚渭溪,等.灵芝三萜类化合物的研究进展[J].中国中药杂志,2012,37(2):165-171
- LI Ye, ZHU Zhong-min, YAO Wei-xi, et al. Advances in research on triterpenoids of ganoderma lucidum [J]. Journal of Chinese Traditional Chinese Medicine, 2012, 37(2): 165-171
- [7] 刘高强,王晓玲.灵芝免疫调节和抗肿瘤作用的研究进展[J].菌物学报,2010,29(1):152-158
- LIU Gao-qiang, WANG Xiao-ling. Advances in immunomodulation and antitumor effects of ganoderma lucidum [J]. Journal of Bacteria, 2010, 29(1): 152-158
- [8] 谭世强,谢敬宇,郭帅,等.三萜类物质的生理活性研究概况[J].中国农学通报,2012,28(36):23-27
- TAN Shi-qiang, XIE Jing-yu, GUO Shuai, et al. Survey of physiological activities of triterpenoids [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(36): 23-27
- [9] 陈若芸,于德泉.赤芝孢子粉三萜化学成分研究[J].中国药学(英文版),1991,26(4):267-273
- CHEN Ruo-yun, YU De-quan. Studies on chemical constituents of triterpenes from ganoderma lucidum spore powder [J]. Chinese Medicine (English Edition), 1991, 26(4): 267-273
- [10] 郑海鹏.有机锗的生理功能及在食品中的应用[J].微量元素与健康研究,2011,28(4):65-67
- ZHENG Hai-peng. The physiological function of organic germanium and it's application in food [J]. Trace Elements and Health Research, 2011, 28(4): 65-67
- [11] Houk R S, Fassel V A, Fless G D, et al. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements [J]. Anal. Chem., 1980, 52(14): 2283-2289
- [12] Zhu Y B, Chiba K. Dtermination of cadmium in food samples by ID-ICP-MS with solid phase extraction for eliminating spectral-interferences [J]. Talanta, 2012, 90(15): 57-62
- [13] Beauchemin D. Inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 4786-4810
- [14] Jiang D G, Yang J, Zhang S, et al. A survey of 16 rare earth elemnts in the majior foods in China [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2012, 25(3): 267-271
- [15] Tan S H, Horlick G. Background spectral features in inductively coupled plasma/mass spectrometry [J]. Appl. Spectrosc., 1986, 40(4): 445-460
- [16] 周天泽.微量元素化学与中草药中微量元素的协同和拮抗作用[J].北京师范学院学报(自然科学版),1992,13(1):53-59
- ZHOU Tian-ze. Trace elemental chemistry and synergism and antagonism of trace elements in Chinese herbal medicine [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science Edition), 1992, 13(1): 53-59
- [17] 董顺福,朱志国,华瑞年,等.英平诸痹灵药酒中钙镁钾钠含量分析[J].仪器仪表与分析监测,1999,1:40-41
- DONG Shun-fu, ZHU Zhi-guo, HUA Rui-nian, et al. Analysis of calcium, magnesium, potassium and sodium in wine [J]. Instrumentation and Analysis Monitoring, 1999, 1: 40-41
- [18] 党毅,肖颖.中药保健食品研制与开发[M].北京:人民卫生出版社,2002
- DANG Yi, XIAO Ying. Developed and development of traditional Chinese medicine healthy food [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2002
- [19] 邵红,边才苗.7种补益中药微量元素的含量及溶出率测定[J].广东微量元素科学,2002,9(11):51-54
- SHAO Hong, BIAN Cai-miao. Determination of Contents and dissolution rate of trace elements in 7 kinds of traditional Chinese medicine [J]. Trace Elements Science, 2002, 9(11): 51-54
- [20] 王红华.饮用水中铝的来源、危害与防治[J].微量元素与健康研究,2006,23(1):60-63
- WANG Hong-hua. Sources, hazards and control of aluminum in drinking water [J]. Trace Elements and Health Research, 2006, 23(1): 60-63
- [21] 关跃琳,娜仁高娃,张海燕.食品中铝的测定方法及铝对人体健康影响的探讨[J].中国卫生检验杂志,2012,22(2):221-222
- GUAN Yue-lin, NA REN-Gao wa, ZHANG Hai-yan. Determination of aluminum in food and the effect of aluminum on human health [J]. Journal of Chinese Health Laboratory Technology, 2012, 22(2): 221-222
- [22] 卓占宇,罗晓冰,李银保,等.微波消解-火焰原子吸收光谱法

测定冬虫夏草中的微量元素[J].光谱实验室,2009,26(2):
391-394
BI Zhan-yu, LUO Xiao-bing, LI Yin-bao, et al.

Determination of trace elements in cordyceps sinensis by
microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry
[J]. Spectroscopy Laboratory, 2009, 26(2): 391-394

现代食品科技