



丘雪红, 曹莉, 韩日畴. 冬虫夏草与产地植物及土壤的重金属含量测定 [J]. 环境昆虫学报, 2020, 42 (2): 267–273.

冬虫夏草与产地植物及土壤的重金属含量测定

丘雪红, 曹莉, 韩日畴*

(广东省生物资源应用研究所, 广东省动物保护与资源利用重点实验室, 广东省野生动物保护与利用公共实验室, 广州 510260)

摘要: 本文测定了野生采集和人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、冬虫夏草寄主蝙蝠蛾昆虫食物 (蕨麻 *Potentilla anserine* 和珠芽蓼 *Polygonum viviparum*) , 以及野生冬虫夏草产地土壤中 5 种重金属元素 (铜 Cu、铅 Pb、砷 As、镉 Cd、汞 Hg) 的含量。结果表明, 人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、蕨麻块根、珠芽蓼种子的 5 种重金属元素含量符合《中医药-中药材重金属限量》ISO 国际标准; 而野生冬虫夏草, 除砷含量 (6.170 mg/kg) 超标外, 铜、铅、镉、汞元素含量均符合要求。按国家标准《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准 (试行)》(GB 1516-2018), 四川产地土壤 (KDX) 与青海产地土壤 (GD、HN) 的 5 种重金属含量均低于农用地土壤污染风险筛选值; 而四川产地土壤 (KDT), 除镉含量 (0.923 mg/kg) 高于风险筛选值而低于风险管制值外, 其余 4 种元素含量均低于风险筛选值。结果为人工培育冬虫夏草的质量控制提供了参考。

关键词: 冬虫夏草; 产地植物; 产地土壤; 重金属含量

中图分类号: Q965; S433

文献标识码: A

文章编号: 1674-0858 (2020) 02-0267-07

Determination of heavy metals in *Ophiocordyceps sinensis* and its habitat plants and habitat soil

QIU Xue-Hong, CAO Li, HAN Ri-Chou* (Guangdong Key Laboratory of Animal Conservation and Resource Utilization, Guangdong Public Laboratory of Wild Animal Conservation and Utilization, Guangdong Institute of Applied Biological Resources, Guangzhou 510260, China)

Abstract: The content of 5 heavy metals (Cu, Pb, As, Cd, Hg) in natural and cultivated *Ophiocordyceps sinensis*, fruiting bodies and fermentation broth of *O. sinensis*, habitat plants (*Potentilla anserine* and *Polygonum viviparum*) and habitat soil of natural *O. sinensis* were determined in this paper. The results showed that the contents of five heavy metal elements in cultivated *O. sinensis*, fruiting bodies and fermentation broth of *O. sinensis*, *P. anserine* root tuber and *P. viviparum* seeds were in accordance with the ISO international standard of “Chinese Medicine-Chinese Herbal Medicine Heavy Metal Limit”. While in the natural *O. sinensis*, except the excess of arsenic element (6.170 mg/kg), the other 4 elements (Cu, Pb, Cd and Hg) meet the requirements. According to the national standard “Soil Environmental Quality Risk Controls Standard for Soil Contamination of Agricultural Land (trial)” (GB 1516-2018), the contents of five heavy metals in Sichuan habitat soil (KDX) and Qinghai habitat soil (GD, HN) are lower than the risk screening values for soil contamination of agricultural land. In Sichuan

基金项目: 广州市科技计划项目 (201803010087, 201604020030); 广东省科学院科技发展专项 (2018GDASCX-0107); 广东省动物保护与资源利用重点实验室开放基金 (GIABR-KF2017)

作者简介: 丘雪红, 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为资源昆虫、杀虫微生物和虫草, E-mail: xhqi@126.com

* 通讯作者 Author for correspondence: 韩日畴, 博士, 研究员, 主要研究方向为资源昆虫、冬虫夏草研发以及新型生物杀虫剂产业化, E-mail: hanrc@giabr.gd.cn

收稿日期 Received: 2019-05-08; 接受日期 Accepted: 2019-07-11

habitat soil (KDT), except cadmium content (0.923 mg/kg) is higher than the risk screening value and lower than the risk intervention value, the content of the other four elements is lower than the risk screening value. The results provided a reference for the quality control of cultivated *O. sinensis*.

Key words: *Ophiocordyceps sinensis*; habitat plants; habitat soil; heavy metals content

冬虫夏草 *Ophiocordyceps sinensis* 是冬虫夏草菌侵染蝙蝠蛾科昆虫的幼虫而形成的幼虫尸体与真菌子座的复合体 (Sung *et al.*, 2007); 是我国传统的名贵中药材, 我国传承千年、滋补一生的药食两用佳品, 与人参、鹿茸并称“中药三大宝”。现代医学严谨证明, 冬虫夏草富含生物活性成分, 包括核苷类、多糖类、糖醇类、虫草甾醇类等 (Cohen *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2015b; Zhang *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2018); 对实验动物安全 (Fung *et al.*, 2017); 具有免疫调节、抗菌、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化、抗衰老、降血糖血脂等功效 (Ma *et al.*, 2018; Sheu *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2018); 在医药、食品以及现代生物技术等方面具有广泛的应用。同时, 冬虫夏草又是许多珍贵药用活性成分的重要原料库 (Esteban, 2007; 张姝等, 2013; Li *et al.*, 2019)。野生冬虫夏草已被列为国家二级保护植物 (CITES Management Authority of China and China Customers, 2000)。为了保护青藏高原生态及冬虫夏草野生资源, 同时又能让冬虫夏草更好地为人类健康服务, 目前采用两条途径: 一是研发替代品, 如冬虫夏草菌和蛹虫草菌丝培养物; 二是冬虫夏草子实体甚至虫菌复合体的人工培养 (丘雪红等, 2016; Li *et al.*, 2019)。目前, 等同野生的人工培育冬虫夏草技术业已建立 (Cao *et al.*, 2015; 丘雪红等, 2016; Li *et al.*, 2019)。

过量的重金属危害生态环境, 并通过食物链积累于人体, 威胁健康。近年来冬虫夏草的重金属含量一直备受关注, 业已报道了冬虫夏草重金属的测定方法 (陈辉, 2010)、化学形态 (陈炜等, 2015)、不同部位的分布情况 (周利等, 2017)、不同产地冬虫夏草重金属含量比较 (陈蓉等, 2018b)、人工与野生冬虫夏草重金属含量比较 (刘杰等, 2016)、砷种类及其风险评估 (孙鹏飞等, 2017; Guo *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2018; Zuo *et al.*, 2018) 以及产地土壤重金属分析 (陈蓉等, 2018a)。不同产地和培养系统的冬虫夏草或冬虫夏草菌重金属含量有别。显然, 这些差别也与产地植物、产地土壤有关。

本文测定了野生采集和人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、冬虫夏草寄主蝙蝠蛾昆虫食物 (蕨麻 *Potentilla anserina* 块根和珠芽蓼 *Polygonum viviparum* 种子), 以及野生冬虫夏草产地土壤中 5 种重金属元素 (铜 Cu、铅 Pb、砷 As、镉 Cd、汞 Hg) 的含量, 以期更全面地确定影响冬虫夏草重金属含量的因素。

1 材料与方法

1.1 实验材料

野生冬虫夏草购于四川省康定市产地, 样品由虫体与子座组成; 虫体似蚕, 呈黄棕色, 分头部、胸节和腹节, 头部呈红棕色; 子座呈灰棕色; 样品的形状、大小和颜色等与参考文献基本一致 (陈小秋等, 2011; Au *et al.*, 2012; 康帅等, 2013), 符合标准冬虫夏草特征; 样品子座部分以 ITS 序列 (internal transcribed spacer) (Liu *et al.*, 2002)、虫体部分以 COI 序列 (cytochrome oxidase) 和 Cytb 序列 (cytochrome b) (Zhang *et al.*, 2014) 进行分子鉴定后进一步确定为冬虫夏草。人工培育的冬虫夏草 (即以冬虫夏草菌人工感染蝙蝠蛾幼虫形成的虫菌子实体) 由本实验室培育 (曹莉等, 2014a)。冬虫夏草子实体于人工培养基上培育获得 (曹莉等, 2014b), 其培养基组分如大米和小麦购自广州胜佳超市, 蚕蛹粉购自广东信达茧丝绸股份有限公司。冬虫夏草液体发酵菌液以 PPDA (添加 10 克蛋白胨的 PDA 培养基) 培养液振荡培养获得。冬虫夏草寄主蝙蝠蛾昆虫的食物蕨麻块根、珠芽蓼种子购买于冬虫夏草产地四川省康定市。产地土壤采集于四川省康定市、青海省贵德县、青海省河南县。

1.2 样品处理

野生采集和人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液于真空冷冻干燥仪 (Alpha 1-2 LD plus, 德国) 中冷冻干燥至恒重。用软毛刷尽量去除野生冬虫夏草与人工冬虫夏草表面的土壤或杂质。干燥后的冬虫夏草样品

以高通量球磨仪 GT100 (1 000 rpm ,3 min) 在冷冻条件下研磨成粉,密封保存于 -80℃。

蕨麻块根、珠芽蓼种子从产地采集回来后保存于 4℃,实验前于 45℃干燥至恒重,去除表面泥土或杂质后研磨至粉状,过 60 目筛(孔径 300 μm) 后密封保存于 -20℃。

产地土壤于 45℃干燥至恒重,去除石子、动植物残体等异物后研磨至粉状,过 60 目筛(孔径 300 μm) 后密封保存于 -20℃。

1.3 重金属含量测定

野生冬虫夏草、人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、寄主昆虫食物(蕨麻块根、珠芽蓼种子)的 5 种重金属元素(铜 Cu、铅 Pb、砷 As、镉 Cd、汞 Hg)含量及培养基原料大米、小麦、蚕蛹粉的镉、铜含量均采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定(Zhou *et al.* ,2018)。产地土壤的铜、铅、镉含量采用 ICP-MS 方法测定(陈蓉等,

2018a),砷、汞含量采用原子荧光光度法测定(刘成等,2016)。所有测定均委托广东省测试分析研究所(中国广州测试中心)完成。每样品每元素含量测定重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 冬虫夏草样品及寄主昆虫食物的重金属元素含量

野生冬虫夏草、人工培育冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、寄主昆虫食物(蕨麻块根、珠芽蓼种子)的 5 种重金属元素含量见表 1。结果显示,人工冬虫夏草、人工培育冬虫夏草子实体、冬虫夏草发酵菌液、蕨麻块根、珠芽蓼种子所测定的 5 种重金属元素含量符合《中医药-中药材重金属限量》ISO 国际标准;而野生冬虫夏草,除砷含量(6.170 mg/kg)超标外,铜、铅、镉、汞元素含量均符合要求。

表 1 冬虫夏草及其寄主昆虫食物的重金属元素含量
Table 1 The content of heavy metals in *Ophiocordyceps sinensis* and the natural food of its host insect

样品名称 Sample	重金属含量 (mg/kg) Content of heavy metals				
	铜 Cu	铅 Pb	砷 As	镉 Cd	汞 Hg
野生冬虫夏草 Natural <i>O. sinensis</i>	13.533 ± 0.404	1.040 ± 0.010	6.170 ± 0.200	0.117 ± 0.007	0.039 ± 0.005
人工冬虫夏草 Cultivated <i>O. sinensis</i>	7.680 ± 0.259	未检出	0.770 ± 0.021	0.060 ± 0.004	0.009 ± 0.001
人工培育冬虫夏草子实体 Fruiting bodies cultivated on rice and wheat medium	19.733 ± 0.153	1.016 ± 0.022	0.135 ± 0.002	0.390 ± 0.008	0.008 ± 0.001
冬虫夏草发酵菌液 Fermentation broth of <i>O. sinensis</i>	2.580 ± 0.082	0.085 ± 0.007	0.043 ± 0.006	0.019 ± 0.002	未检出
蕨麻块根 <i>P. anserine</i> root tuber	3.930 ± 0.062	0.263 ± 0.009	0.272 ± 0.003	0.014 ± 0.001	<0.005
珠芽蓼种子 <i>P. viviparum</i> seeds	6.897 ± 0.181	0.104 ± 0.007	0.013 ± 0.006	0.033 ± 0.002	<0.005
《中医药-中药材重金属限量》国际标准 限量值 ISO international standard of “Chinese Medicine-Chinese Herbal Medicine Heavy Metal Limit”	—	10	4	2	3
《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》 限量值 Limited value standard of “Green Trade Standards of Importing and Exporting Medicinal Plants and Preparations”	20	5	2	0.3	0.2

按《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》，除野生冬虫夏草砷含量（6.170 mg/kg），冬虫夏草菌子实体镉含量（0.390 mg/kg）超标外，其余测定值均符合要求。人工培育冬虫夏草与冬虫夏草发酵菌液的5种金属元素含量均低于野生冬虫夏草；人工培育冬虫夏草子实体除铜、镉含量高于野生冬虫夏草外，其余3种元素含量均低于野生冬虫夏草。人工培育冬虫夏草中未检测出铅元素，冬虫夏草发酵菌液中未检测出汞元素。

2.2 冬虫夏草产地土壤的重金属元素含量

冬虫夏草产地土壤的金属元素含量见表2。结果显示，按国家标准《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 1516-2018），四川产地土壤KDX与青海贵德县产地土壤GD、河南县产地土壤HN的5种重金属含量均低于农用地土壤污染风险筛选值；而四川产地土壤KDT，除镉含量（0.923 mg/kg）高于风险筛选值而低于风险

管制值外，其余4种元素含量均低于风险筛选值。按原《中华人民共和国国家标准土壤环境质量标准》（GB 1516-1995），青海省河南县土壤的5种金属元素含量符合一级标准；四川康定土壤KDX除镉含量符合二级标准外，其余4种元素符合一级标准；四川康定土壤KDT的铜、砷、汞含量符合一级标准，铅含量符合二级标准，镉含量则符合三级标准；青海省贵德县土壤的铜、铅、砷含量符合一级标准，镉、汞含量符合二级标准。

对比4个产地土壤的重金属含量，铅、镉含量最高的样品均为四川康定土壤KDT，分别为61.833 mg/kg与0.923 mg/kg；而铜、砷、汞含量最高的样品均为青海省贵德县土壤，分别为28.067 mg/kg、8.847 mg/kg、0.215 mg/kg；青海省两个产地土壤的砷、铜含量高于四川康定的两个土壤。

表2 冬虫夏草产地土壤重金属含量

Table 2 The content of heavy metals in habitat soil of natural *Ophiocordyceps sinensis*

样品名称 Sample	重金属含量 (mg/kg) Content of heavy metals				
	铜 Cu	铅 Pb	砷 As	镉 Cd	汞 Hg
KDX (四川康定土壤) KDX (Habitat soil from Kangding, Sichuan)	17.633 ± 0.321	23.000 ± 0.755	3.220 ± 0.256	0.217 ± 0.012	0.055 ± 0.002
KDT (四川康定土壤) KDT (Habitat soil from Kangding, Sichuan)	15.733 ± 0.153	61.833 ± 0.404	6.347 ± 0.170	0.923 ± 0.067	0.080 ± 0.002
GD (青海贵德土壤) GD (Habitat soil from Guide, Qinghai)	28.067 ± 1.102	26.133 ± 1.484	8.847 ± 0.214	0.253 ± 0.021	0.215 ± 0.004
HN (青海河南土壤) (Habitat soil from Henan, Qinghai)	26.167 ± 1.106	21.633 ± 1.762	8.137 ± 0.201	0.193 ± 0.015	0.026 ± 0.001
GB15618-1995《中华人民共和国国家标准 土壤环境质量标准》一级标准 GB 15618-1995 "Soil Environmental Quality Standards PRC", the first level	≤35	≤35	≤15	≤0.2	≤0.15
二级标准 The second level	≤50	≤250	≤20	≤0.3	≤0.3
三级标准 The third level	≤100	≤500	≤30	≤1.0	≤1.5

2.3 冬虫夏草培养材料的镉、铜含量

冬虫夏草培养材料大米、小麦、蚕蛹粉的镉、铜含量见表3。结果显示，3种培养原料的镉含量

均较低，大米与小麦的铜含量分别为2.210、1.800 mg/kg，而蚕蛹粉的铜含量则相对较高（10.600 mg/kg）。

表3 冬虫夏草培养材料（大米、小麦、蚕蛹粉）的镉和铜含量

Table 3 The content of Cd and Cu in culture materials of *Ophiocordyceps sinensis* (rice, wheat, silkworm pupa powder)

培养材料 Culture materials	镉 (mg/kg) Cd	铜 (mg/kg) Cu
大米 Rice	0.029	2.210
小麦 Wheat	<0.005	1.800
蚕蛹粉 Silkworm pupa powder	0.019	10.600
GB2762-2012 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》	谷物: 0.1	-
GB2762-2012 “National Food Safety Standard-Limits of Contaminants in Food”	稻谷、糙米、大米: 0.2	-

3 结论与讨论

按《中医药－中药材重金属限量》ISO 国际标准，野生冬虫夏草大多存在砷超标问题。刘杰等（2016）所测的26批野生冬虫夏草中20批砷超标，砷含量均值6.877 mg/kg；周利等（2017）所测的17批冬虫夏草砷超标率88.24%；卢恒等（2017）所测的北京市售的15批来源不同共45个冬虫夏草样品中，砷含量超标率100%；如按《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》，则以上样品砷超标率100%。除砷含量超标外，野生冬虫夏草的铜、铅、砷、镉、汞含量一般符合要求。本文所测定的野生冬虫夏草同样存在砷含量超标问题，砷含量达6.170 mg/kg，而其他4种元素均低于标准的限量值。

相对于野生冬虫夏草，人工培育冬虫夏草或冬虫夏草发酵物在重金属方面的安全性容易控制。本研究测定的人工冬虫夏草、冬虫夏草发酵菌液的铜、铅、砷、镉、汞含量均明显低于野生冬虫夏草；冬虫夏草子实体除铜、镉含量高于野生冬虫夏草外，其余3种元素含量均低于野生冬虫夏草。在人工冬虫夏草未检测出铅元素，在冬虫夏草发酵菌液未检测出汞元素。鉴于野生冬虫夏草与人工冬虫夏草的砷含量差异，砷含量可作为鉴定野生冬虫夏草与人工冬虫夏草的标记物（Guo *et al.*, 2018a）。本研究发现寄主蝙蝠蛾昆虫的天然食物蕨麻块根、珠芽蓼种子的重金属含量均较低。由此推测野生冬虫夏草的砷可能非来源于寄主昆虫的食物，而可能来源于其生存环境如土壤；野生冬虫夏草砷含量高也可能与其自身的砷富集特性相关。前面的研究也表明野生冬虫夏草中的砷含量与其产区土壤的砷含量呈正相关关系（Zuo *et al.*, 2013）。

野生冬虫夏草砷含量超标问题引起了研究者的广大关注。近年来，研究者对冬虫夏草中的砷元素种类、形态、可能的来源、潜在的风险等方面展开了研究。研究表明，野生冬虫夏草的砷主要集中在虫体部分（周利等，2017；Zhou *et al.*, 2018）；砷主要以未知有机砷（91.7% ~ 94.0%）为主，含少量无机砷（砷甜菜碱 AsB: 1.4% ~ 2.9%；砷酸盐 As^V: 1.3% ~ 3.2%；亚砷酸盐 As^{III}: 4.1% ~ 6.0%），未检测到有机砷：一甲基砷（MMA^V）和二甲基砷（DMA^V）；未知有机砷具有毒性的可能性不大（Guo *et al.*, 2018b）。多数学者认为，在合理的食用量下，野生冬虫夏草的重金属不会对人类健康造成明显的风险（Zhou *et al.*, 2018；Guo *et al.*, 2018b）；但也有学者却认为，野生冬虫夏草含无机砷和其他未知危险性的砷化合物，当每年食用时间大于3个月时存在致癌风险，建议每年野生冬虫夏草的食用时间为2个月（Zou *et al.*, 2018）。因此，冬虫夏草砷的来源、未知砷种类以及动物毒性仍是急需探明的问题。

本研究发现，冬虫夏草子实体的镉含量达0.390 mg/kg，铜含量19.733 mg/kg，尽管均符合《中医药－中药材重金属限量》国际标准，但镉含量超出了《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量值0.3 mg/kg，铜含量也接近绿色行业标准限量值20 mg/kg。为探究这两元素的来源，本文测定了培养材料大米、小麦、蚕蛹粉的铜、镉含量。结果显示，除蚕蛹粉的铜含量较高外，其余测定值均较低，说明冬虫夏草子实体对铜、镉的富集能力较强。大型真菌包括许多食用菌普遍具有富集重金属的特性，重金属的积累受到环境（如生长基质中的金属含量、酸度、有机质含量等）和真菌自身因素的影响（Garcia *et al.*, 1998；Melgar *et al.*, 2016）。为避免食用菌在重金属方面给人类健康带来风险，在食用菌栽培时我们应该

选用无重金属污染的培养原材料及重金属富集能力弱的菌株。

本文研究了不同来源冬虫夏草、冬虫夏草产地植物、产地土壤及培养材料的重金属含量,为全面确定冬虫夏草重金属含量的影响因素和人工培育冬虫夏草的质量控制提供了参考。

参考文献 (References)

- Au D, Wang L, Yang D, *et al.* Application of microscopy in authentication of valuable Chinese medicine I—*Cordyceps sinensis*, its counterfeits, and related products [J]. *Microscopy Research and Technique*, 2012, 75 (1): 54–64.
- Cao L, Han RC (a). A Method for Artificial Cultivation of Fruiting Bodies of *Ophiocordyceps sinensis* [P]. Chinese Patent Application, No. ZL201410289703.0. 2014. [曹莉, 韩日畴 (a). 一种冬虫夏草子实体人工栽培方法 [P]. 专利号: ZL201410289703.0. 2014]
- Cao L, Han RC (b). Artificial Cultivation of Host Insects of *Ophiocordyceps sinensis* in Low Altitude Areas [P]. Chinese Patent Application, No. ZL201410413333.7, 2014. [曹莉, 韩日畴 (b). 一种冬虫夏草寄生昆虫蝙蝠蛾的人工低海拔饲养方法 [P]. 专利号: ZL201410413333.7, 2014]
- Cao L, Ye Y, Han RC. Fruiting body production of the medicinal fungus *Ophiocordyceps sinensis* in artificial medium [J]. *Int. J. Med. Mushrooms*, 2015, 17 (11): 1107–1112.
- Chen H. Determination of Cu, Pb, As and Cd in *Cordyceps sinensis* by ICP-MS with microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27 (1): 309–311. [陈辉. 微波消解 ICP-MS 测定冬虫夏草中铜、铅、砷和镉的含量 [J]. 光谱实验室, 2010, 27 (1): 309–311]
- Chen LH, Wu Y, Guan YM, *et al.* Analysis of the high-performance liquid chromatography fingerprints and quantitative analysis of multicomponents by single marker of products of fermented *Cordyceps sinensis* [J]. *J. Anal. Methods Chem.*, 2018: 5943914, doi: 10.1155/2018/5943914.
- Chen R, Li Y, Bai J, *et al.* Determination of lead, arsenic, chromium, cadmium and copper in soil of *Cordyceps sinensis* by inductively of coupled plasma mass spectrometry with wet digestion [J]. *Journal of Chengdu University of TCM*, 2018a, 41 (4): 3–5, 11. [陈蓉, 李阳, 白静, 等. 湿法消解电感耦合等离子体质谱法测定冬虫夏草产区土壤铅、砷、铬、镉、铜含量 [J]. 成都中医药大学学报, 2018a, 41 (4): 3–5, 11]
- Chen R, Li Y, Bai J, *et al.* Determination of lead, arsenic, chromium, cadmium and copper in Chinese caterpillar fungus by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Pharmacy and Clinics of Chinese Materia Medica*, 2018b, 9 (4): 1–4. [陈蓉, 李阳, 白静, 等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定冬虫夏草铅、砷、镉、铬、铜含量 [J]. 中药与临床, 2018b, 9 (4): 1–4]
- Chen W, Du G, Guo X. Study on chemical speciation of heavy metals in *Cordyceps sinensis* [J]. *Chin. Hosp. Pharm J.*, 2015, 35 (22): 2062–2064. [陈炜, 杜光, 郭霞. 冬虫夏草重金属化学形态的研究 [J]. 中国医院药学杂志, 2015, 35 (22): 2062–2064]
- Chen XQ, Liu BL, Zhao ZZ, *et al.* Studies on macroscopic and microscopic identification of *Cordyceps sinensis* and its counterfeits [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2011, 36 (9): 1141–1144. [陈小秋, 刘宝玲, 赵中振, 等. 冬虫夏草与其混淆品的性状及显微鉴别研究 [J]. 中国中药杂志, 2011, 36 (9): 1141–1144]
- Chen YC, Chen YH, Pan BS, *et al.* Functional study of *Cordyceps sinensis* and cordycepin in male reproduction: A review [J]. *J. Food Drug Anal.*, 2017, 25 (1): 197–205.
- Cohen N, Cohen J, Asatiani MD, *et al.* Chemical composition and nutritional and medicinal value of fruit bodies and submerged cultured mycelia of culinary – medicinal higher Basidiomycetes mushrooms [J]. *Int. J. Med. Mushrooms*, 2014, 16 (3): 273–291.
- Esteban IC. *Cordyceps sinensis*: A fungi used in the Chinese traditional medicine [J]. *Review Iberoam Mycology*, 2007, 24: 259–262.
- Fung SY, Cheong PCH, Tan NH, *et al.* Nutrient and chemical analysis of fruiting bodies of a cultivar of the Chinese caterpillar mushroom, *Ophiocordyceps sinensis* (Ascomycetes) [J]. *Int. J. Med. Mushrooms*, 2018, 20 (5): 459–469.
- Fung SY, Lee SS, Tan NH. Safety assessment of cultivated fruiting body of *Ophiocordyceps sinensis* evaluated through subacute toxicity in rats [J]. *J. Ethnopharmacol.*, 2017, 206: 236–244.
- Garcia MA, Alonso J, Fernández MI, *et al.* Lead content in edible wild mushrooms in northwest Spain as indicator of environmental contamination [J]. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1998, 34 (4): 330–335.
- Guo LX, Zhang GW, Li QQ, *et al.* Novel arsenic markers for discriminating wild and cultivated *Cordyceps* [J]. *Molecules*, 2018a, 23 (11). pii: E2804. doi: 10.3390/molecules23112804.
- Guo LX, Zhang GW, Wang JT, *et al.* Determination of arsenic species in *Ophiocordyceps sinensis* from major habitats in China by HPLC – ICP – MS and the edible hazard assessment [J]. *Molecules*, 2018b, 23 (5). pii: E1012. doi: 10.3390/molecules23051012.
- Kang S, Zhang J, Lin RC. Morphological and microscopic characteristics of Chinese caterpillar fungus [J]. *Acta Pharmaceutica Sinica*, 2013, 48 (3): 428–434. [康帅, 张继, 林瑞超. 冬虫夏草的性状 [J]. 药学报, 2013, 48 (3): 428–434]
- Liu J, Li Y, Zan K, *et al.* A comparative study on the content of Pb, Cd, As, Hg and Cu between cultivated and natural *Cordyceps sinensis* [J]. *Chinese Pharmaceutical Affairs*, 2016, 30 (9): 912–918. [刘杰, 李耀磊, 咎珂, 等. 冬虫夏草人工繁育品和野生冬虫夏草中 5 种重金属及有害元素含量的比较 [J]. 中国药事, 2016, 30 (9): 912–918]
- Li X, Liu Q, Li W, *et al.* A breakthrough in the artificial cultivation of Chinese *Cordyceps* on a large – scale and its impact on science, the economy, and industry [J]. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2019, 39 (2): 181–191.
- Liu C, Wu XL. Determination of eight heavy metals in rhizosphere soil of *Radix astragali* in Ningxia region [J]. *Journal of Ningxia Medical*

- University, 2016, 38 (12): 1468–1470. [刘成, 吴秀丽. 宁夏地区黄芪根际土壤中八种重金属含量的测定 [J]. 宁夏医科大学学报, 2016, 38 (12): 1468–1470]
- Liu Y, Wang J, Wang W, *et al.* The chemical constituents and pharmacological actions of *Cordyceps sinensis* [J]. *Evid. Based Complement. Alternat. Med.*, 2015b: 575063. doi: 10.1155/2015/575063.
- Liu ZY, Liang ZQ, Liu AY, *et al.* Molecular evidence for teleomorph – anamorph connections in *Cordyceps* based on ITS – 5.8 S rDNA sequences [J]. *Mycol. Res.*, 2002, 106 (9): 1100–1108.
- Lo HC, Hsieh C, Lin FY, *et al.* A systematic review of the mysterious caterpillar fungus *Ophiocordyceps sinensis* in Dong – ChongXiaCao (Dōng Chōng Xià Cǎo) and related bioactive ingredients [J]. *J. Tradit. Complement Med.*, 2013, 3 (1): 16–32.
- Lu H, Xu N, Meng F. Determination and health risk assessment of heavy metals in *Cordyceps sinensis* (Berk.) Sacc [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36 (5): 1003–1008. [卢恒, 徐宁, 孟繁蕴. 冬虫夏草重金属的含量测定和健康风险评估 [J]. 环境化学, 2017, 36 (5): 1003–1008]
- Ma X, Jiao X, Wu J, *et al.* The function of *Ophiocordyceps sinensis* in airway epithelial cell senescence in a rat COPD model [J]. *Can. Respir. J.*, 2018, doi.org/10.1155/2018/6080348.
- Melgar MJ, Alonso J, García MA. Cadmium in edible mushrooms from NW Spain-Bioconcentration factors and consumer health implications [J]. *Food Chem. Toxicol.*, 2016, 88: 13–20.
- Qiu XH, Cao L, Han RC. The progress issues and perspectives in the research of *Ophiocordyceps sinensis* [J]. *Journal of Environmental Entomology*, 2016, 38 (1): 1–22. [丘雪红, 曹莉, 韩日畴. 冬虫夏草的研究进展、现存问题与研究展望 [J]. 环境昆虫学报, 2016, 38 (1): 1–22]
- Sheu JR, Chen ZC, Hsu MJ, *et al.* CME – 1, a novel polysaccharide, suppresses iNOS expression in lipopolysaccharide – stimulated macrophages through ceramide – initiated protein phosphatase 2A activation [J]. *J. Cell Mol. Med.*, 2018, 22 (2): 999–1013.
- Sun P, Li L, Ding Q. Content determination of total and absorbable arsenic in *Cordyceps sinensis* and relevant products by ICP – MS [J]. *China Pharmaceuticals*, 2017, 26 (7): 27–31. [孙鹏飞, 李龙因, 丁晴. 电感耦合等离子质谱法测定虫草及其制品的总砷及可吸收砷含量 [J]. 中国药业, 2017, 26 (7): 27–31]
- Sung GH, Hywel – Jones NL, Sung JM, *et al.* Phylogenetic classification of *Cordyceps* and the *Clavicipitaceous* fungi [J]. *Studies in Mycology*, 2007, 57: 5–59.
- Wang C, Hou XX, Rui HL, *et al.* Artificially cultivated *Ophiocordyceps sinensis* alleviates diabetic nephropathy and its podocyte injury via inhibiting P2X7R expression and NLRP3 inflammasome activation [J]. *J. Diabetes Res.*, 2018, doi.org/10.1155/2018/1390418.
- Yang L, Jiao X, Wu J, *et al.* *Cordyceps sinensis* inhibits airway remodeling in rats with chronic obstructive pulmonary disease [J]. *Exp. Ther. Med.*, 2018, 15: 2731–2738.
- Zhang H, Li Y, Mi J, *et al.* GC – MS profiling of volatile components in different fermentation products of *Cordyceps sinensis* mycelia [J]. *Molecules*, 2017, 22 (10). pii: E1800. doi: 10.3390/molecules22101800.
- Zhang S, Zhang YJ, Shrestha B, *et al.* *Ophiocordyceps sinensis* and *Cordyceps militaris*: Research advances, issues and perspectives [J]. *Mycosystema*, 2013, 32 (4): 577–597. [张姝, 张永杰, Shrestha B, 等. 冬虫夏草菌和蛹虫草菌的研究现状、问题及展望 [J]. 菌物学报, 2013, 32 (4): 577–597]
- Zhang YJ, Zhang S, Li YL, *et al.* Phylogeography and evolution of a fungal-insect association on the Tibetan plateau [J]. *Mol. Ecol.*, 2014, 23: 5337–5355.
- Zhao J, Xie J, Wang LY, *et al.* Advanced development in chemical analysis of *Cordyceps* [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2014, 87: 271–289.
- Zhou L, Hao QX, Wang S, *et al.* Study on distribution of five heavy metal elements in different parts of *Cordyceps sinensis* by microwave digestion ICP – MS [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2017, 42 (15): 2934–2938. [周利, 郝庆秀, 王升, 等. 微波消解 ICP – MS 法对冬虫夏草不同部位 5 种重金属元素的分布研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42 (15): 2934–2938]
- Zhou L, Wang S, Hao Q, *et al.* Bioaccessibility and risk assessment of heavy metals, and analysis of arsenic speciation in *Cordyceps sinensis* [J]. *Chin. Med.*, 2018, 13: 40. doi: 10.1186/s13020–018–0196–7.
- Zhou XW, Li LJ, Tian EW. Advances in research of the artificial cultivation of *Ophiocordyceps sinensis* in China [J]. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2014, 34: 233–243.
- Zuo HL, Chen SJ, Zhang DL, *et al.* Quality evaluation of natural *Cordyceps sinensis* from different collecting places in China by the contents of nucleosides and heavy metals [J]. *Anal. Methods*, 2013, 5 (20): 5450–5456.
- Zuo TT, Li YL, Jin HY, *et al.* HPLC – ICP – MS speciation analysis and risk assessment of arsenic in *Cordyceps sinensis* [J]. *Chin. Med.*, 2018, 13: 19. doi: 10.1186/s13020–018–0178–9.