

西南地区松茸中重金属含量调查

胡江涛¹, 俞凌云¹, 薛康¹, 于刚¹, 何开蓉¹, 唐振涛¹, 雍莉², 张坤², 陈树兵³, 张朝晖⁴

(1. 成都海关四川出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 食品安全检测四川省重点实验室, 四川成都 610041; 2. 四川省疾病预防控制中心, 四川成都 610041; 3. 宁波检验检疫科学技术研究院, 浙江宁波 315012; 4. 北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 北京 100041)

摘要 [目的] 全面了解西南地区松茸中重金属(铅、镉、砷和汞)的含量, 为制定松茸中重金属污染状况的评价和预警提供基础数据。[方法] 收集 750 个松茸样品, 按照 GB 5009 系列食品安全国家标准进行相应重金属的测定, 根据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》进行评价。[结果] 铅、镉和汞的含量 97% 以上符合 GB 2762—2017 中规定食品中污染物限量要求, 而总砷含量不足 50% 符合 GB 2762—2017 中规定食品中污染物限量要求。[结论] 此次调查选取的松茸样品中总砷含量合格率不足 50%, 但以无对人体危害大的无机砷含量计算均合格, 因此建议食品安全国家标准中专门设定松茸中无机砷的限量, 而不是总砷的限量。

关键词 松茸; 铅; 镉; 砷; 汞; 含量; 调查中图分类号 TS207.5⁺1 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)13-0200-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.13.061

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

**Investigation on Heavy Metal Contents of *Tricholoma matsutake* in Southwest China**

HU Jiang-tao, YU Ling-yun, XUE Kang et al (Chengdu Customs Inspection and Quarantine Technical Center of Sichuan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Food Safety Detection Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan 610041)

Abstract [Objective] To master the contents of heavy metals (lead, cadmium, arsenic and mercury) in *Tricholoma matsutake* in Southwest China and provide a reliable basis data for the evaluation and early warning of arsenic pollution. [Method] 750 samples of *Tricholoma matsutake* were collected, and the heavy metals were determined according to GB 5009 series of national food safety standards, and evaluated according to GB 2762-2017 National Food Safety Standard Food Pollutants Limit. [Result] More than 97% of the contents of lead, cadmium and mercury met the requirement of food contamination limits stipulated in GB 2762-2017, while less than 50% of the total arsenic content met the requirement of food contamination limits stipulated in GB 2762-2017. [Conclusion] The qualified rate of total arsenic content in *Tricholoma matsutake* samples selected in this survey is less than 50%, but the calculation of organic arsenic content which is not harmful to human body is qualified. Therefore, it is suggested that the limit of inorganic arsenic in *Tricholoma matsutake* should be set in the national food safety standards, rather than the total arsenic limit.

Key words *Tricholoma matsutake*; Lead; Cadmium; Arsenic; Mercury; Content; Investigation

松茸是一种天然的珍稀名贵野生食用菌类, 含有 8 种氨基酸、14 种人体必需微量元素, 因其营养丰富, 味道鲜美, 富含蛋白质、维生素和糖类, 有极高的营养和药用价值, 具有强精补肾、止痛、理气、化痰等功效, 被誉为“菌中之王”^[1-6]。由于对生长环境十分挑剔, 松茸的人工栽培技术尚未成功, 因此属于野生食用菌。在我国, 松茸仅产于四川、云南、西藏、黑龙江、吉林 5 个省区, 其中, 中国西南地区的四川和云南是松茸的主要产地。过去, 中国松茸主要用于外贸出口, 其中日韩市场占到约 90%。近年来, 随着人们生活水平提高, 也逐渐认识到松茸的营养价值, 因此松茸在国内销量也急剧增加。

随着我国工业的快速发展带来空气、土壤和水质的污染, 重金属污染已成为一个健康问题受到关注。铅、镉、砷和汞是对人类健康造成危害的主要重金属, 也是食用菌中最常见的污染重金属元素。不同地区环境中重金属污染程度不一, 导致各种食用菌, 特别是松茸中总砷、铅、镉的含量差异较大。由于食用菌对重金属元素具有较强的富集和生物转化作用, 食用菌中重金属残留已引起广泛关注。而重金属元素的健康危害效应并不取决于该元素的总量, 而是与该元素

的存在形态密切相关, 同种元素不同形态之间的毒性及可利用性存在较大差异。因此, 在评价重金属对人体的危害时, 将重金属分为不同形态更为合理^[6-11]。该研究通过对西南地区生产销售的松茸中铅、镉、砷和汞含量进行测定, 为了解西南地区松茸中重金属含量的现状提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品 松茸样品, 购置西南地区的生产企业、零售、批发市场。随机采集 750 件新鲜、干制和冷冻的松茸。

1.2 仪器与设备 NexION 350X 电感耦合等离子体发射光谱质谱仪(ICP-MS, PerkinElmer); 240FS/240Z 火焰+石墨炉原子吸收光谱仪(AAS, Agilent); SA-20C 原子荧光形态分析仪(AFS, 北京吉天仪器有限公司); 高速组织匀浆机(日本 TAITEC); 样品粉碎机(美国贝克曼库尔特); 组织捣碎机(美国贝克曼库尔特)。

1.3 标准溶液 铅标准溶液、镉标准溶液、砷标准溶液和汞标准溶液(1 mg/mL, 美国 Inorganic Ventures)。

1.4 试验方法 松茸中重金属检测参照食品安全国家标准进行检测分析, 如表 1 所示。

2 结果与分析

2.1 西南地区松茸中铅含量检测结果 现有国标、云南省食品安全地方标准和国际法规中铅限量: 国标 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中食用菌铅限量为 1.0 mg/kg; 云南省食品安全地方标准 DBS 53/022—

基金项目 四川检验检疫局科研项目(SK201708)。**作者简介** 胡江涛(1974—), 男, 四川遂宁人, 高级工程师, 硕士, 从事食品理化检验研究。**收稿日期** 2018-12-18; **修回日期** 2019-02-27

2016《食品安全地方标准 松茸及其制品》中松茸铅限量为 1.0 mg/kg。欧盟及日本均未对野生食用菌的铅含量做出规定。其中欧盟仅对人工栽培的蘑菇、平菇和香菇规定最大限量标准为 0.3 mg/kg。其他人工栽培食用菌不做限制。

表 1 采用的检测方法及主要仪器

Table 1 Testing methods and main instruments

序号 No.	待测元素 Element under test	检测方法 Testing methods	检测主要仪器 Main instruments
1	铅	GB 5009.12—2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定	ICP-MS, AAS
2	镉	GB 5009.15—2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定	ICP-MS, AAS
3	汞	GB 5009.17—2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定	ICP-MS, AFS
4	砷	GB 5009.11—2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定	ICP-MS, AFS

对 750 个松茸的检测数据统计,如图 1 所示,松茸中铅的含量为 $<0.0001 \sim 1.4100$ mg/kg,检测结果的平均值为 0.1200 mg/kg,其中 99.6% 松茸制品的检测结果小于 1.0000 mg/kg,符合国家标准 GB 2762—2017 中食用菌铅限量规定。

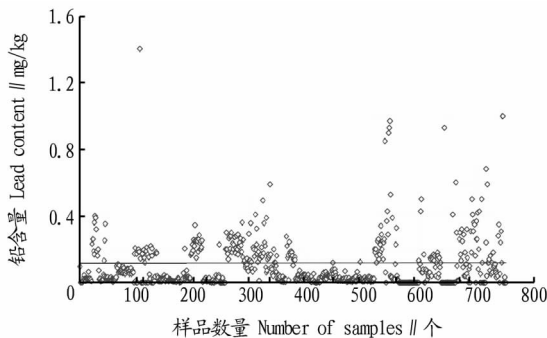


图 1 750 个松茸样品铅检测结果分布

Fig. 1 Distribution of lead test results in 750 *Tricholoma matsutake* samples

2.2 西南地区松茸中镉含量检测结果 现有国标、云南省食品安全地方标准和国际法规中镉限量:GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对新鲜食用菌中镉的限量规定为镉(以 Cd 计) ≤ 0.2 mg/kg;食用菌制品中镉的限量规定为镉(以 Cd 计) ≤ 0.5 mg/kg;云南省食品安全地方标准 DBS 53/022—2016《食品安全地方标准 松茸及其制品》中松茸及制品中镉(以 Cd 计) ≤ 0.5 mg/kg(松茸制品按要求折水分至鲜松茸计);欧盟及日本均未对野生食用菌的镉含量做出规定。其中欧盟仅对蘑菇、平菇和香菇规定最大限量标准为 0.2 mg/kg。其他人工栽培食用菌放宽到 1.0 mg/kg。其他人工栽培食用菌不做限制。

在 750 个松茸样品中选取了 650 个具有代表性的松茸进行镉含量分析。检测数据统计如图 2 所示,松茸中镉的含量为 $<0.0001 \sim 0.8600$ mg/kg,检测结果的平均值为 0.0850 mg/kg,其中 99.0% 松茸制品的检测结果小于

0.5000 mg/kg,符合国家标准 GB 2762—2017 中食用菌制品镉的限量规定。

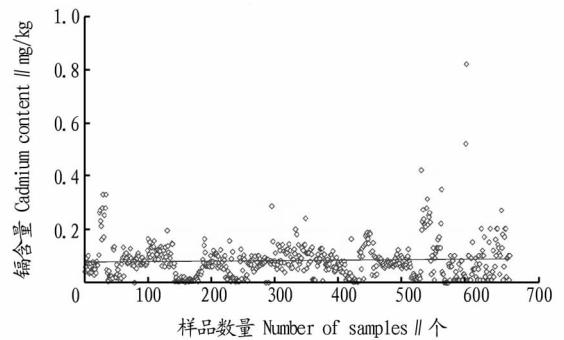


图 2 650 个松茸样品镉检测结果分布

Fig. 2 Distribution of cadmium test results in 650 *Tricholoma matsutake* samples

2.3 西南地区松茸中砷含量检测结果 国内外研究表明,食品中的砷化合物主要包括砷甜菜碱(AsB)、砷糖(AsS)、砷脂(AsL)、MMA、DMA、AsC、TMA+、TMAO、二甲基砷氧化乙醇(DMAE)、三甲砷丙内酯(TMAPP)、砷脂和硫代砷化物等。其中 AsB 是主要的砷化合物,占总砷含量的 80%~90%。从对人体的毒性来看,天然形态中无机砷(iAs)(包括三价 As 和五价 As)具有较高的毒性,有机砷毒性则相对较低。

国家标准 GB 2762—2017 中食用菌制品砷的限量规定为砷 ≤ 0.5 mg/kg,没有专门区分有机砷和无机砷。GB 2762—2017 中仅规定大米中无机砷限量为 0.2 mg/kg,进行了无机砷的区分。云南省食品安全地方标准 DBS 53/022—2016《食品安全地方标准 松茸及其制品》中:松茸及制品中无机砷 ≤ 1.0 mg/kg(松茸制品按要求折水分至鲜松茸计)。

在 750 个松茸样品中选取了 697 个松茸进行总砷含量分析。检测数据统计(图 3)显示,松茸中总砷的含量为 $<0.0001 \sim 9.1508$ mg/kg,检测结果的平均值为 1.3500 mg/kg,其中 50% 以上的松茸制品总砷检测结果大于 0.5000 mg/kg。按国家标准 GB 2762—2017 中食用菌制品砷的限量规定“食用菌砷限量 ≤ 0.5 mg/kg”做判定指标,松茸及其制品中砷含量不合格过高。

在 750 个松茸样品中选取了 413 个松茸进行无机砷含量分析,检测数据统计(图 4)显示,无机砷在松茸中的含量在 $0.0001 \sim 0.4000$ mg/kg,检测结果的平均值为 0.0110 mg/kg。

对 413 批松茸制品总砷和无机砷的含量进行统计比较,发现松茸制品中无机砷含量占总砷的平均水平不到 2%。因此按此次总砷检测结果最高值 9.1500 mg/kg 来看,无机砷与总砷占比值扩大到 5% 来折算松茸中无机砷的最大可能含量为 0.4600 mg/kg。

联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)第 72 次会议对食品中砷暴露的风险评估报告为主要依据,应重点关注无机砷的膳食暴露评估,结合无机砷的毒性、流行病学以及暴露评估研究(包括生物标志物研究、分析方法、形态学以及在食品及饮用水中的含量等),

对砷及砷化合物毒性进行综合评价,经过对松茸中砷含量的测定,建议将食用菌制品砷的限量规定改为无机砷限量。

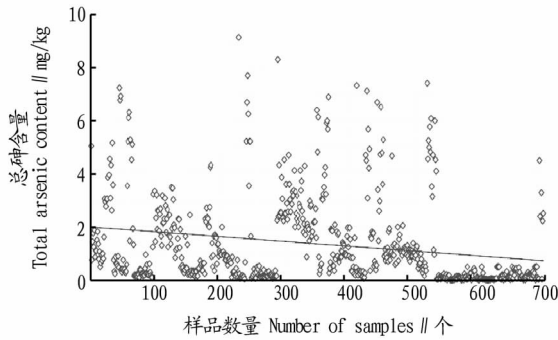


图3 697个松茸样品总砷检测结果分布

Fig. 3 Distribution of total arsenic test results in 697 *Tricholoma matsutake* samples

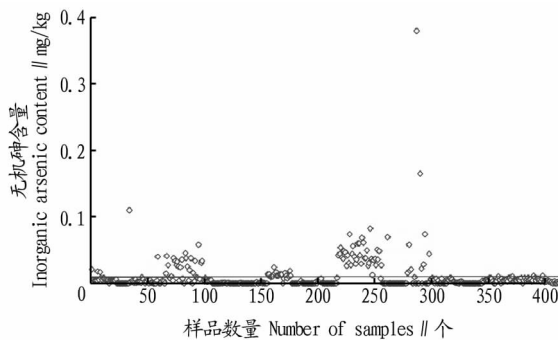


图4 413个松茸样品无机砷检测结果分布

Fig. 4 Distribution of inorganic arsenic test results in 413 *Tricholoma matsutake* samples

2.4 西南地区松茸中汞含量检测结果 现有国标、云南省食品安全地方标准和国际法规中汞限量:GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对新鲜食用菌及食用菌制品中汞的限量统一规定为汞(以 Hg 计) ≤ 0.1 mg/kg; 云南省食品安全地方标准 DBS 53/022—2016《食品安全地方标准 松茸及其制品》中规定松茸及制品中汞(以 Hg 计) ≤ 0.3 mg/kg(松茸制品按要求折水分至鲜松茸计);欧盟及日本均未对野生食用菌和人工栽培食用菌的总汞的含量做出规定。已发布的云南省食品安全地方标准 DBS 53/022—2016《食品安全地方标准 松茸及其制品》中规定松茸及制品中汞(以 Hg 计) ≤ 0.3 mg/kg(松茸制品按要求折水分至鲜松茸计)。

在 750 个松茸样品中选取了 704 个松茸进行汞含量分析,检测数据统计(图 5)显示,松茸中汞的含量为 $< 0.000 1 \sim 0.680 0$ mg/kg, 97.1% 以上的松茸制品中汞含量在

0.100 0 mg/kg 以下。

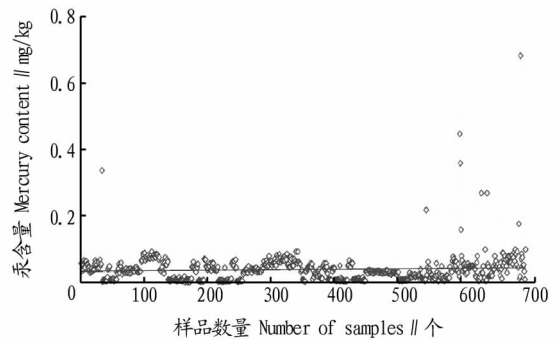


图5 704个松茸样品中汞检测分布

Fig. 5 Distribution of mercury test results in 697 *Tricholoma matsutake* samples

3 结论

收集 750 个松茸样品,按照 GB 5009 系列食品安全国家标准进行相应重金属的测定,根据 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》进行评价。根据 GB 2762—2017 中规定食品中污染物限量要求,铅和镉的合格率超过 99%,汞的合格率超过 97%,而总砷的合格率不足 50%,但无机砷含量均小于 0.5 mg/kg,说明松茸中砷的形态主要以毒性较小的有机砷形态存在。因此建议食品安全国家标准中针对松茸建立无机砷的限量,而不以总砷含量进行限制。

参考文献

- [1] 周家齐,王玲仙,段玉云,等. 十余种常见野生食用菌氨基酸成分分析[J]. 中国食用菌, 1992, 11(5): 23-26.
- [2] 邵丽梅,赵春艳,郭相,等. 云南几类野生食(药)用菌资源开发应用前景[J]. 中国食用菌, 2013, 32(2): 4-6.
- [3] 陈炳卿. 营养与食品卫生学[M]. 3版. 北京:人民卫生出版社, 1994: 26-28.
- [4] 于文清,彭艳芳,许迎迎,等. 五种野生食用菌干品营养及鲜味成分分析和评价[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(2): 271-276, 313.
- [5] 杨旭昆,汪禄祥,刘艳芳,等. 7种云南野生食用菌的氨基酸组成比较分析及营养评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 3912-3917.
- [6] 张徐惠群,杨暄,周忻,等. 十八种食用菌铅、砷含量测定及其健康风险评估[J]. 食用菌学报, 2012, 19(3): 91-96.
- [7] 段志敏,李瑛,徐丹先,等. 云南省野生食用菌中总砷含量调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(10): 3780-3783.
- [8] 蔡一新,华永有,吴晶文. 福建省食用菌铅、砷、镉污染状况研究[J]. 卫生研究, 2003, 32(6): 588-589.
- [9] 林信,许燕,赵世文,等. 云南省 8 种常见野生食用牛肝菌中总砷、总汞、铅、镉含量的检测及食用安全性评价[J]. 职业与健康, 2016, 32(9): 1203-1205.
- [10] 陆剑飞,梁赤周. 浙江省食用菌重金属污染的风险评价[J]. 北京农学院学报, 2014, 29(3): 33-37.
- [11] 郑国旗,王丽,李婧. 云南保山市售野生菌铅砷汞污染状况分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2014, 20(5): 58-59.