

## 调查研究

## 厦门市市售土笋冻中铬的污染状况及来源探讨

骆和东<sup>1</sup> 洪华荣<sup>1</sup> 周娜<sup>1</sup> 姜艳芳<sup>1,2</sup> 吴雨然<sup>3</sup>

(1. 厦门市疾病预防控制中心, 福建 厦门 361021; 2. 福建医科大学公共卫生学院, 福建 福州 350004; 3. 厦门大学公共卫生学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:**目的 了解厦门市市售土笋冻中铬的污染状况,探讨土笋冻中铬的污染来源及预防措施。方法 2012—2014年在厦门市各采样点随机抽取土笋冻样品81份,虫体样品9份,从宁德地区滩涂海域采集可口革囊星虫、淤泥、海水等环境样品6份,依照GB/T 5009.123—2003《食品中铬的测定》中推荐的石墨炉原子吸收光谱法测定样品中铬的含量。结果 81份土笋冻样品中铬含量范围在0.024~17.6 mg/kg之间,平均值为2.17 mg/kg,中位数为1.33 mg/kg,超标率为42.0%(34/81)。添加明胶加工后导致土笋冻中铬含量从1.33 mg/kg升至5.35 mg/kg。从宁德地区滩涂海域采集的星虫、淤泥、海水样品中铬的含量范围分别为2.67~2.70、68.5~77.9和0.038~0.046 mg/kg。结论 厦门市市售土笋冻样品中铬的污染情况较为严重,监管部门须加强对土笋冻的原料、加工、销售过程的监控,保证食品安全。

**关键词:**土笋冻; 铬; 可口革囊星虫; 明胶; 食品安全; 厦门

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)02-0227-03

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.02.018

**Study on the contamination and source of chromium in the sea worm jelly in Xiamen**

LUO He-dong, HONG Hua-rong, ZHOU Na, JIANG Yan-fang, WU Yu-ran

(Xiamen Center for Disease Control and Prevention, Fujian Xiamen 361021, China)

**Abstract: Objective** To investigate the chromium contamination of sea worm jelly in Xiamen market and to propose the preventive measures against chromium contamination of sea worm jelly based on analysis of the source. **Methods** A total of 81 samples of sea worm jelly and 9 samples of polypide were collected in Xiamen market from 2012-2014 and 6 samples of *Phascolosoma esculenta*, silt and seawater were collected from Ningde. The concentrations of Cr in the samples were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry according to GB/T 5009.123-2003. **Results** The chromium content of 81 samples were 0.024-17.6 mg/kg, the average content was 2.17 mg/kg, and the median was 1.33 mg/kg. The qualified rate was 58.0%. The concentration of Cr in sea worm jelly was changed from 1.33 to 5.35 mg/kg after adding gelatin. The contents of Cr in the *Phascolosoma esculenta*, silt and seawater from Ningde area were 2.67-2.70, 68.5-77.9, 0.038-0.046 mg/kg, respectively. **Conclusion** The chromium contamination in the sea worm jelly was severely in Xiamen. Supervision and monitoring on the raw materials, production, sales of the sea worm jelly should be strengthened to ensure food safety.

**Key words:** Sea worm jelly; chromium; *Phascolosoma esculenta*; gelatin; food safety; Xiamen

土笋冻是流行于闽南地区的传统风味小吃,经由特有原料——可口革囊星虫(俗称土笋)经熬煮、冷冻加工制作而成。因其味美甘鲜、营养丰富,被誉为海中的“冬虫夏草”,深受国内外消费者青睐<sup>[1]</sup>。由于传统土笋冻的制作完全是靠土笋自身的胶质成型,成本较高,一些商家为降低成本,在熬

煮过程中加入明胶甚至工业明胶,导致土笋冻中铬的含量升高。近几年来随着药用胶囊及部分市售酸奶中违法添加工业明胶事件的曝光,食品中铬含量问题成为消费者关注的热点。流行病学调查研究显示<sup>[2]</sup>,六价铬化合物在体内具有致癌作用,长期接触六价铬化合物的人群,患口腔炎、齿龈炎、鼻中隔穿孔、皮肤铬溃疡、变态反应性皮炎及肺癌等疾病的概率高于一般人群。此外,过量含铬化合物进入人体可能引起肾脏损伤,引发肾功能及尿中酶和蛋白含量的改变,严重的可能导致肾脏坏死<sup>[3]</sup>。GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量

收稿日期: 2015-11-15

基金项目: 福建省卫生计生系统食品污染物及有害因素监测方案(闽卫法监函[2014]128号)

作者简介: 骆和东 男 主任技师 研究方向为食品卫生与安全

E-mail: luohedong@126.com

标准》<sup>[4]</sup>中明确规定,水产动物及其制品中铬含量不超过 2.0 mg/kg。因此,为了解土笋冻这一特色食品中铬的污染状况,本研究从 2012—2014 年采集了厦门市市售的土笋冻、鲜土笋及其生长的淤泥、海水等环境样品,采用石墨炉原子吸收光谱法测定样品中铬含量,并深入加工作坊调查以全面了解厦门市土笋冻中铬的污染来源,提出有针对性的预防措施,为进一步加强食品监管,确保消费者的身心健康提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

2012—2014 年,本研究组在厦门市不同的集贸市场、餐饮店、个体作坊等采样点随机抽取土笋冻样品共 81 份,虫体样品 9 份,同时从可口革囊星虫的产地宁德地区滩涂海域采集当地的土笋、海水及淤泥环境样品 6 份。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

280Z 石墨炉原子吸收光谱仪(美国 Agilent)、ETHOS 微波萃取系统(意大利 Milestone)、混合研磨仪。

铬标准溶液 [GSB04-1723-2004(a)]、扇贝标准物质(GBW10024)、土壤标准物质(GBW07409)均购自国家标准物质中心,浓硝酸、过氧化氢均为优级纯,试验用水为超纯水。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品处理及检测方法

准确称取打成匀浆的样品 0.4~0.5 g(精确至 0.001 g),置于消解内罐中,加入 5 ml 浓硝酸+2 ml 过氧化氢,按照微波消解的操作步骤消解样品;冷却后取出消解罐,在电热板上 160℃ 赶酸至 0.5~1.0 ml;冷却后用纯水洗涤定容至 10 ml,同时做试剂空白试验。检验方法按照 GB/T 5009.123—2003《食品中铬的测定》<sup>[5]</sup>执行。采用石墨炉原子吸收分光光谱法测定样品中铬的含量,每份样品测定 3 次,结果以平均值计。

#### 1.2.2 试验过程的质量控制与评价标准

所有样品测定在质量控制下进行,均进行平行样分析,结果符合要求。同时,每批样品处理与检测均带扇贝国家标准物质或土壤标准物质,标准参考物的测定值在其测定值范围内的同批样品检测值为有效结果。

根据 GB 2762—2012 中水产动物及其制品的铬限量指标( $\leq 2.0$  mg/kg)进行评价<sup>[4]</sup>。

## 2 结果

### 2.1 厦门市土笋冻中铬含量水平

本次研究于 2012—2014 年采集厦门市市售土笋冻样品共 81 份,测定的土笋冻中铬含量见表 1。81 份样品中铬含量范围在 0.024~17.6 mg/kg 之间,中位数为 1.33 mg/kg,平均值为 2.17 mg/kg。其中有 34 份样品铬含量大于限量标准(2.0 mg/kg),总超标率为 42.0%,2012 年超标率最高(86.7%),随后逐年降低。

表 1 2012—2014 年厦门市土笋冻中铬含量

Table 1 Chromium contents of sea worm jelly in Xiamen from 2012-2014

年份	样品数 /份	含量范围 /(mg/kg)	中位数 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	超标率 /%
2012	15	1.21~9.66	3.22	3.86	86.7(13/15)
2013	53	0.10~17.6	1.07	1.94	35.8(19/53)
2014	13	0.024~5.35	0.57	1.17	15.4(2/13)
合计	81	0.024~17.6	1.33	2.17	42.0(34/81)

### 2.2 土笋冻加工过程铬含量变化

土笋冻加工过程主要为:鲜土笋漂洗-石槌碾压-清洗-熬煮 20 min-分装于容器-冷却,-20℃ 冷冻。为探究在传统土笋冻的加工过程中铬含量变化情况,在某一加工作坊间当场采集了不同加工过程中的产品测定铬的含量。调查结果:碾压清洗前的星虫、碾压清洗后的星虫、煮后的星虫、煮后的汤汁、土笋冻的铬含量分别为 1.20、0.65、0.62、0.04、0.65 mg/kg。可以看出经碾压清洗内脏泥污后铬含量从 1.20 mg/kg 下降至 0.65 mg/kg;熬煮后,虫体铬含量变化不大,为 0.62 mg/kg,而汤汁含量仅为 0.04 mg/kg,说明虫体中的铬主要残留于虫体中,极少溶于水中。

### 2.3 添加明胶对土笋冻中铬残留的影响

市售土笋冻在加工时有添加明胶和未添加明胶两种,一般情况下未添加明胶的原虫和汤料的比例为 1:1,有的商家为了节省成本,将原虫和汤料的比例调整为 1:2,添加明胶促进冻品凝固。本研究为探明添加明胶与否对土笋冻中铬残留的影响,选择一家使用明胶的作坊,采集其所添加的明胶及不同添加情况的土笋冻样品进行检测,结果发现,该明胶中铬含量为 50.1 mg/kg,远超我国食用明胶铬标准限值(2.0 mg/kg)<sup>[6]</sup>。考察同一批次的原料添加和未添加明胶进行制作对土笋冻样品中的铬含量的影响,发现添加明胶后土笋冻中铬的含量由 1.33 mg/kg 升高至 5.35 mg/kg,汤汁中铬的含量也由原来的未检出升高至 4.16 mg/kg,可见添加明胶后土笋冻中铬的含量升高,且主要存在于汤汁中。

### 2.4 可口革囊星虫及其生活环境的铬含量水平

经对市售土笋冻厂家的调查,得知大部分鲜土

笋供货渠道来源于宁德地区。为进一步了解可口革囊星虫及其生活环境的铬含量水平,本课题组在宁德地区可口革囊星虫生长的海域两个不同的采样点,采集了鲜活可口革囊星虫、淤泥和海水进行检测,结果见表2。两个采样点中测得的可口革囊星虫、淤泥、海水中铬含量范围分别为2.67~2.70、68.5~77.9、0.038~0.046 mg/kg。

为了解星虫中铬本底的污染状况,从市场中采集到不同来源的可口革囊星虫样品共9份,测得其铬含量范围在0.48~4.10 mg/kg之间,平均值为1.92 mg/kg,中位数为1.30 mg/kg,虫体本底值较高,接近国家限值标准(2.0 mg/kg)。

表2 可口革囊星虫及其生活环境中铬含量水平

Table 2 Chromium contents in *Phascolosoma esculenta*, silt and seawater

样品来源	铬含量/(mg/kg)		
	可口革囊星虫	淤泥	海水
宁德海域滩涂采样点1	2.70	68.5	0.038
宁德海域滩涂采样点2	2.67	77.9	0.046

### 3 讨论

铬是自然界中广泛存在的一种元素,主要以三价铬和六价铬的形式存在。三价铬参与人和动物体内的糖与脂肪的代谢;六价铬存在一定毒性,广泛存在于工业污染物中,通过污染土壤、大气、水体及动植物等方式进入人体,对人体产生危害。近年来出现一些不法商家利用廉价的含六价铬的工业明胶代替食用明胶作为食品添加剂的现象,引发新型铬污染食品的安全问题。从近几年来对厦门市土笋冻这一特色食品中铬的检测结果看,平均含量达2.17 mg/kg,超标率为42.0%,与文献报道<sup>[7-9]</sup>的宁波、北部湾、广州等地的海产品中铬的含量(未检出~11.9 mg/kg)及超标率(0.40%~33.3%)相比,厦门市市售土笋冻中铬污染水平较高,超标严重,须引起食品监管部门的高度重视。本课题组在2012年对厦门市土笋冻的调查研究中发现铬的污染超标率达86.7%,于是2013年开始加强监管,取得一定成效。

对于土笋冻原料及其生长环境、加工制作过程中铬含量的变化研究发现,土笋冻中铬可能的污染来源主要有3方面,一是可口革囊星虫本身铬本底含量较高,本研究所采集的9份虫体样品本底均值为1.92 mg/kg,接近国家标准的限量水平(2.0 mg/kg),而出现高本底的现象可能与可口革囊星虫的生活环境相关,沙虫系肠腔类动物生理结构简单,长期潜伏于滩涂淤泥,潮涨而出潮落而退,以蚕食沙粒为生,体内易富集被污染的沙粒,且不易被分解代谢,导致了淤泥中铬化合物不断被虫体吸收,通过

生物积蓄作用积累到一定浓度,造成了可口革囊星虫及土笋冻中铬含量的升高。研究表明<sup>[10]</sup>,水生生物对铬的富集倍数更高,各类无脊椎动物为2~9 000倍,海藻为60~120 000倍,鱼为2 000倍,此次从可口革囊星虫产地宁德海域滩涂淤泥中发现铬含量高达68.5~77.9 mg/kg,而生活在其环境中的可口革囊星虫体内铬含量超过2.0 mg/kg;二是商家为追求利润人为添加明胶所致,传统的土笋冻制作工艺通常需要虫与水按1:1的比例进行制作才能凝胶,有的作坊为降低成本改为1:2比例熬煮,不得不添加明胶以促使土笋凝胶成冻,从而导致了成品中铬的含量升高,乃至超标;三是与加工处理过程有关,可口革囊星虫中大部分铬残留于内脏、中肠腺体内,通过漂洗碾压可有效去除,若加工中清洗碾压不到位,熬煮时将中肠腺及沙粒带入,也会造成成品土笋冻中铬含量水平的升高。

针对土笋冻中铬的高污染水平和可能存在的来源,须加强对土笋冻污染水平的监控。制作厂家要加强对原料的把关,选取低本底的虫体进行制作,降低铬污染的风险,同时也要加强对加工过程中的管控,特别是明胶使用的管理,杜绝食品添加剂的滥用,同时对原料的处理过程中必须碾压清洗干净,去除中肠腺和沙粒的残留;监管部门要加大对市场产品的抽查监管力度,杜绝不合格产品的销售,保证食品安全和消费者的健康。

### 参考文献

- [1] 徐敏娟,丁理法,周敏华. 可口革囊星虫人工繁育及增殖技术的研究[J]. 中国水产, 2011(11): 39-41.
- [2] 郝凤桐. 铬污染易致慢性中毒[N]. 健康报, 2011-08-31(4).
- [3] 张广生,程义斌,康家琦,等. 铬化合物暴露对人群肾脏损害研究[C]. 中华预防医学会第三届学术年会暨中华预防医学学会科学技术奖颁奖大会、世界公共卫生联盟第一届西太区公共卫生大会、全球华人公共卫生协会年会,北京,2009: 562-563.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.123—2003 食品中铬的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] 中华人民共和国工业和信息化部. QB/T 4087—2010 食用明胶[S]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [7] 高志杰,汪婵娜,郑海波,等. 宁波市2012年市售海产品中重金属铅、汞、镉、铬污染状况分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(1): 76-78.
- [8] 刘守廷,蒋天成,罗平,等. 北部湾海产品中重金属元素的测定及评价[J]. 现代食品科技, 2013, 29(4): 853-857.
- [9] 陈红红,毋福海,黄丽玫,等. 广州市场食用鱼中5种重金属含量分析及评价[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(12): 2736-2738.
- [10] 徐衍忠,秦绪娜,刘祥红,等. 铬污染及其生态效应[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(12): 8-9, 28.