

北京和河北地区食用菌质量安全状况调查与分析

平 华^{1,2}, 王纪华^{1,2}, 马智宏^{1,2*}, 李 杨^{1,2}, 李冰茹^{1,2}, 王北洪^{1,3}, 付伟丽^{1,3}

(1. 北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097; 2. 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097; 3. 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

摘 要: **目的** 通过对北京和河北地区 4 种有代表性的食用菌平菇、金针菇、香菇(干品和鲜品)和黑木耳(干品)开展污染物监测工作, 掌握该地区食用菌质量安全现状。**方法** 在生产基地、流通市场分别进行抽样调查, 总共抽取 95 个食用菌样品, 并对农药残留、重金属、甲醛、二氧化硫、硫酸镁等化学污染物进行监测。**结果** 研究发现, 在北京和河北生产基地中, 生产环节使用农药种类和次数较少, 香菇、平菇、金针菇鲜品中农药和重金属等各风险因子超标率较低, 只有平菇中氯氟氰菊酯超标率为 3.3%。流通市场抽取香菇和黑木耳干品中农药、二氧化硫及重金属超标率相对较高, 其中黑木耳干品中多菌灵、氯氟氰菊酯超标率均为 8.3%, 铅超标率为 20.0%; 香菇干品中砷、镉超标率均为 20.0%, 二氧化硫超标率为 40.0%。**结论** 为保证食用菌的质量安全, 应加强对加工、贮藏和运输等流通环节的监管力度。

关键词: 食用菌; 质量安全; 调查分析

Investigation and analysis on the quality and safety of edible fungi in Beijing and Hebei province

PING Hua^{1,2}, WANG Ji-Hua^{1,2}, MA Zhi-Hong^{1,2*}, LI Yang^{1,2}, LI Bing-Ru^{1,2},
WANG Bei-Hong^{1,2}, FU Wei-Li^{1,2}

(1. Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China; 2. Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China; 3. Beijing Municipal Key Laboratory of Agriculture Environment Monitoring, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To monitor the pollutions in oyster mushroom, golden mushroom, dry and fresh mushroom, dry *Auricularia auricula* in Beijing and Hebei province, in order to investigate the conditions of quality and safety of edible fungi. **Methods** Ninety-five samples were collected from production base and circulation market, and pesticides, heavy metals, formaldehyde, sulfur dioxide, magnesium sulfate were determined in the samples. **Results** The results suggested that less pesticides were used in the production base, and pollutions detected exceeding standard in fresh mushroom, oyster mushroom, golden mushroom were at a low level. The rate of exceeding standard of cyhalothrin residues in oyster mushroom was 3.3%. However, exceeding standard rates of pesticides, sulfur dioxide and heavy metals residues in dry mushroom and

基金项目: 国家食用菌产品质量安全风险评估专项(GJFP2015006)、北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20150301)、北京市农林科学院青年基金(QNJJ201432)

Fund: Supported by National Project in Risk Assessment of Edible Fungi Quality and Safety (GJFP2015006), Innovation and Capacity-building Projects of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20150301) and Youth Scientific Fund of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (QNJJ201432)

*通讯作者: 马智宏, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: mazh@nercita.org.cn

*Corresponding author: MA Zhi-Hong, Associate Research Fellow, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: mazh@nercita.org.cn

Auricularia auricular, came from circulation market, were at a high level. The exceeding standard rates of carbendazim, cypermethrin and lead residues in *Auricularia auricular* were 8.3%, 8.3% and 20.0%, respectively. The exceeding standard rates of arsenic, cadmium, sulfur dioxide residues in dry mushroom were 20.0%, 20.0% and 40.0%, respectively. **Conclusion** In order to ensure the quality and safety of edible fungi, government should strengthen supervision on the market of processing, storing and translation link.

KEY WORDS: edible fungi; quality and safety; investigation and analysis

1 引言

食用菌是一种营养丰富、并有极高药用价值的保健品, 含有多种氨基酸、多糖、核酸、各种维生素和矿物质元素等, 具有提高机体免疫力, 调节人体各种生理机能的作用^[1,2]。但工业“三废”的排放, 农业上化肥、农药的大量使用, 造成对食用菌生产环境下的空气、水源、土壤的污染, 栽培食用菌所用的木材、秸秆、麦麸、覆土等培养料中农药和重金属有不同程度的残留, 并且会被食用菌子实体吸收和富集, 通过食物链进入人体内, 造成内分泌系统紊乱, 破坏生殖和免疫系统, 并诱发癌症和神经系统疾病, 由此引发食用菌质量安全问题^[3-5]。此外, 由于我国目前食用菌栽培与加工技术相对落后, 栽培过程中病虫害严重, 一些菇农和小型的食用菌生产企业在食用菌生产和加工保鲜过程中, 违规使用一些化学产品和生物制品, 导致食用菌产品中农药残留、重金属、二氧化硫和甲醛等有毒有害物质超标的现象时有发生, 危害了消费者的健康^[6,7]。随着国际食用菌市场竞争的日益激烈, 技术壁垒的明显增多, 我国食用菌因农药残留、重金属、甲醛、二氧化硫等指标不符合要求, 被拒收、扣留、退货、索赔、终止合同、停止贸易交往的现象时有发生^[8]。

河北省是全国食用菌生产大省之一, 截止 2012 年底, 食用菌总产量 210 万吨, 总产值 126 亿元^[9]。北京市自 2004 年以来食用菌产量平均每年增长高达 50%, 产值增长 41%^[10]。为了解北京和河北地区食用菌的质量安全状况, 对 2 个地区典型食用菌生产基地、大型批发市场、农贸市场、大型超市进行调查、取样, 并对其化学污染物进行监测, 评价北京和河北地区食用菌质量安全的现状及存在的风险隐患。

2 材料与方法

2.1 样品采集与检测

根据食用菌的生长时期, 选取有代表性的样点

分别取样。北京地区涉及 2 个大型批发市场、2 个大型超市、1 个农贸市场和 1 个生产基地, 河北涉及石家庄、承德、唐山、乐亭、唐县、涞水 6 个区县, 包括 7 个生产基地、2 个大型批发市场和 1 个大型超市。选取 4 种有代表性的食用菌产品, 包括香菇(干品和鲜品)、平菇、金针菇和木耳(干品), 开展农药残留(杀虫剂、杀菌剂)、重金属、甲醛、二氧化硫、硫酸镁、氯化镁等化学污染物的监测工作。

2.2 监测项目

(1)有机磷农药: 甲胺磷、氧乐果、甲拌磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲基异柳磷、水胺硫磷、乐果、敌敌畏、毒死蜱、乙酰甲胺磷、三唑磷、丙溴磷、杀螟硫磷、二嗪磷、马拉硫磷、亚胺硫磷、伏杀硫磷、辛硫磷。

(2)有机氯农药: 六六六、三唑酮、百菌清、异菌脲、三氯杀螨醇、腐霉利、五氯硝基苯、乙烯菌核利。

(3)菊酯类农药: 氯氰菊酯、氰戊菊酯、甲氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、溴氰菊酯、联苯菊酯、氟胺氰菊酯、氟氰戊菊酯。

(4)氨基甲酸酯农药: 涕灭威、涕灭威砒、涕灭威亚砒、灭多威、克百威、3-羟基克百威、甲萘威、异丙威。

(5)其它农药: 氟虫腈、啉虫脒、吡虫啉、苯醚甲环唑、啞霉胺、阿维菌素、除虫脲、灭幼脲、多菌灵、吡虫啉、咪鲜胺。

(6)重金属污染物: 砷、汞、铅、镉、铬。

(7)其它污染物: 甲醛、二氧化硫、硫酸镁、氯化镁。

2.3 检测方法

农药残留检测依据 NY/T 761-2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》和 GB/T 20769-2008《水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》进行; 总砷、总汞的测定采用

原子荧光法; 铅、镉、铬采用原子吸收光谱法; 甲醛测定采用 SN/T 1547-2011《进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法》; 二氧化硫的测定采用紫外分光光度法; 硫酸镁和氯化镁的测定采用原子吸收光谱法。

2.4 判定依据

《GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量》、《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》、《NY/T 749-2003 绿色食品 食用菌》、《GB/T 7096-2003 食用菌卫生标准》。

2.5 仪器设备

GC 2010 气相色谱仪(日本岛津公司)、GC-MS 2010 Plus 气相色谱质谱仪(日本岛津公司)、2690 液相色谱仪(美国 Waters 公司)、ACQUITY UPLC-XEVO TQ 超高效液相色谱串联质谱仪(美国 Waters 公司)、SolaarM6 原子吸收光谱仪(美国热电公司)、AFS-830 原子荧光光度计(北京吉天公司)、Helios-a 紫外可见分光光度计(美国热电公司)。

3 结果与讨论

3.1 农药残留

对所取的 95 个食用菌样品均检测农药残留量, 所有样品中总共检出 9 种农药。其中香菇干品中检出 3 种农药, 其中多菌灵检出率达 100%, 但均未超标; 黑木耳干品检出的农药种类最多达 8 种, 检出率为 91.7%, 多菌灵、氯氟菊酯超标率为 8.3%, 其余农药未超标; 其余样品检出率均低于 50%, 仅平菇中氯氟菊酯超标率为 3.3%, 其余品种均未超标(见表 1)。以下农药检出率均以农药残留检出量大于 0.001 mg/kg 统计。

表 1 各类食用菌中农药检测情况
Table 1 Pesticide residues in edible fungi

食用菌种类	检出农药种类	检出率(%)	超标率(%)
香菇(干)	3	100	0
黑木耳(干)	8	91.7	8.3
金针菇(鲜)	1	37.5	0
平菇(鲜)	5	30.0	3.3
香菇(鲜)	4	45.5	0

3.1.1 香菇干品中农药残留

香菇干品中共检出 3 种农药, 其中多菌灵检出范围为 0.015~0.590 mg/kg, 检出率为 100.0%, 参照标准《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》中多菌灵的限量值 1.0 mg/kg, 均未超标; 氯氟菊酯检出范围为 1.72~3.55 mg/kg, 检出率为 33.3%; 咪鲜胺检出范围为 0.006~0.064 mg/kg, 检出率为 20.0%。

3.1.2 黑木耳干品中农药残留

黑木耳干品中共检出 8 种农药, 其中多菌灵检出范围为 0.003~1.330 mg/kg, 检出率为 75.0%, 参照标准《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》中多菌灵的限量值 1.0 mg/kg, 仅有一个样品超标, 超标率为 8.3%, 来自某一大型超市袋装样品; 啶虫脒检出范围为 0.002~0.004 mg/kg, 检出率为 16.7%; 仅有 1 个样品检出吡虫啉, 检出量为 0.003 mg/kg, 检出率为 8.3%; 仅有 1 个样品检出辛硫磷, 检出量为 0.004 mg/kg, 检出率为 8.3%; 有 2 个样品检出氯氟菊酯, 检出量为 0.046~0.779 mg/kg, 检出率为 16.7%; 仅有 1 个样品检出咪鲜胺, 检出量为 0.015 mg/kg, 检出率为 8.3%; 仅有 1 个样品检出氯氟菊酯, 检出量为 0.985 mg/kg, 检出率为 8.3%, 参照标准《NY/T 749-2003 绿色食品 食用菌》中氯氟菊酯的限量值 0.05 mg/kg, 该样品中氯氟菊酯残留量超标接近 20 倍, 超标率为 8.3%。

3.1.3 平菇鲜品中农药残留

平菇鲜品中共检出 5 种农药, 其中多菌灵检出范围为 0.001~0.002 mg/kg, 检出率为 6.7%, 参照标准《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》中多菌灵的限量值 1.0 mg/kg, 均未超标; 有 3 个样品检出氯氟菊酯, 检出量为 0.405~0.637 mg/kg, 检出率为 10.0%, 参照标准《GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量》中氯氟菊酯的限量值 0.5 mg/kg, 仅有一个样品氯氟菊酯残留量为 0.637 mg/kg, 超过限量标准值, 超标率为 3.3%, 来自河北某一生产基地; 有 2 个样品检出阿维菌素, 检出率为 6.7%; 啶虫脒检出范围为 0.007~0.028 mg/kg, 检出率为 10.0%; 有 1 个样品检出咪鲜胺, 检出量为 0.002 mg/kg, 检出率为 3.3%, 参照标准《GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量》中咪鲜胺的限量值 2.0 mg/kg, 未超标。

3.1.4 香菇鲜品中农药残留

香菇鲜品中共检出 4 种农药, 其中多菌灵检出范围为 0.001~0.023 mg/kg, 检出率为 18.2%, 参照标准

《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》中多菌灵的限量值 1.0 mg/kg, 均未超标; 仅有 1 个样品检出丙溴磷, 检出量为 0.027 mg/kg, 检出率为 4.5%; 仅有 1 个样品检出咪鲜胺, 检出量为 0.002 mg/kg, 检出率为 4.5%, 参照标准《GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量》, 未超标; 氯氟氰菊酯检出范围为 0.018~0.301 mg/kg, 检出率为 27.3%, 参照标准《GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量》, 未超标。

3.1.5 金针菇鲜品中农药残留

北京和河北批发市场、农贸市场、超市和基地所取的金针菇鲜品中均未检出有待测农药。

3.2 重金属

食用菌中重金属铅、镉、砷、汞的评价标准, 参照《NY/T 749-2003 绿色食品 食用菌》、《GB/T 7096-2003 食用菌卫生标准》和《NY/T 5095-2006 无公害食品 食用菌》中的较低限量值评价(见表 2)。对部分样品的重金属进行了抽测, 其中鲜食菌类重

金属铅、镉、铬、砷、汞含量均很低或未检出; 香菇干品中重金属砷、镉超标率都为 20.0%; 黑木耳干品中铅的超标率为 20.0%。黑木耳干品中铬检出量在 1.54~5.78 mg/kg 之间, 香菇干品中铬检出量在 0.350~0.944 mg/kg 之间, 黑木耳干品中铬检出量均高于香菇干品, 但由于没有相应的标准, 无法判断其是否超标(见表 3)。食用菌干品中的重金属检出量较鲜品中的检出量高, 干品食用菌重金属的来源值得进一步关注。

3.3 甲醛

Kenshiro 等进行了甲醛形成机制研究, 发现香菇中的甲醛是在酶的作用下, 由一种硫代 γ -谷氨酸半胱氨酸缩氨酸形成的^[11]。由于香菇体内的甲醛是一种自我代谢产生的物质, 而非外界污染所致, 通过加工工艺的改进, 其含量一般均可控制在标准允许范围内。林树钱等研究表明, 香菇随着贮藏、清洗、煮沸和烹调后, 甲醛含量随之下降 3~4 倍^[12]。另一项

表 2 食用菌中重金属限量标准
Table 2 Limited standards of heavy metals in edible fungi

标准号	铅(mg/kg)		镉(mg/kg)		砷(mg/kg)		汞(mg/kg)	
	干	鲜	干	鲜	干	鲜	干	鲜
NY/T 749-2003	1.0	0.3	1.0	0.2	0.5	0.2	0.1	0.03
GB/T 7096-2003	2.0	1.0	/	/	1.0	0.5	0.2	0.1
NY/T 5095-2006	2.0	1.0	0.2(香菇除外)	0.2(香菇除外)	1.0	0.5	0.2	0.1

注: “/”表示无判定依据。

表 3 食用菌样品中重金属检测情况
Table 3 Determination of heavy metals in edible fungi

名称	铅		镉		砷		汞	
	检出范围(mg/kg)	超标率(%)	检出范围(mg/kg)	超标率(%)	检出范围(mg/kg)	超标率(%)	检出范围(mg/kg)	超标率(%)
黑木耳(干)	0.478~1.373	20.0	0.035~0.079	0	0.136~0.327	0	0.008~0.015	0
香菇(干)	0.160~0.675	0	0.390~1.200	20.0	0.209~0.584	20.0	0.012~0.019	0
香菇(鲜)	0.044~0.174	0	0.036~0.140	0	0.022~0.051	0	0~0.010	0
平菇(鲜)	0.026~0.114	0	0~0.004	0	0.016~0.030	0	0~0.003	0
金针菇(鲜)	0~0.087	0	0.001~0.011	0	0~0.016	0	0	0

表4 食用菌中二氧化硫检出情况
Table 4 Determination of sulfur dioxide in edible fungi

名称	份数	检出数	总检出率 (%)	检出范围 (mg/kg)	平均残留值 (mg/kg)	超标率 (%)	参照标准/mg·kg ⁻¹
黑木耳(干)	12	8	66.7	0.7~16.6	11.0	0	NY/T 749-2003; 50
香菇(干)	15	14	93.3	8.4~138.0	48.9	40.0	NY/T 749-2003; 50

研究发现,香菇经L-半胱氨酸溶液浸泡1h后再干燥,有效阻止甲醛的增加^[13]。本文对香菇鲜品中甲醛含量进行了检测,其中市场和超市取香菇鲜品中甲醛检出量10.9~195.0 mg/kg之间,平均值为73.5 mg/kg;基地取香菇鲜品中甲醛检出量在123.0~264.0 mg/kg之间,平均值为179.0 mg/kg,高于市场取样品,与林树钱等^[12]的研究结果一致,说明甲醛为香菇生长过程中的代谢产物,并在贮藏过程中甲醛含量会随之下降。

3.4 二氧化硫

我国食用菌卫生标准《NY/T 749-2003 绿色食品食用菌》规定亚硫酸盐指标(以SO₂计)≤50mg/kg。测得黑木耳干品中二氧化硫检出范围为0.7~16.6 mg/kg,检出率66.7%,均未超标;香菇干品中二氧化硫检出范围为8.4~138.0 mg/kg,检出率93.3%,超标率为40.0%(见表4)。原因可能为香菇产后保鲜、干制和贮藏过程中使用危害质量安全的硫磺、亚硫酸盐等还原性护色、漂白剂,导致亚硫酸盐超标。

3.5 硫酸镁和氯化镁

目前不法商贩为了增加木耳的质量,违法添加化学制品^[14]。木耳吸湿性大,经硫酸镁溶液浸泡后,1斤木耳可以增重到3斤左右^[15]。不仅损害消费者的利益,还对人体健康造成影响,若被肾功能障碍者误食后,可能导致镁中毒,引起胃痛、呕吐、腹泻等。对所取黑木耳干品中的硫酸镁和氯化镁进行了检测,所检样品中均未检出硫酸镁、氯化镁。

4 结论

通过对北京和河北地区食用菌质量安全现状的调查发现,鲜品食用菌质量安全状况良好,生产环节使用农药种类和次数较少,各类风险因子检出率较低。金针菇、平菇均未检出甲醛。干品中多菌灵检出率和含量高于鲜品,重金属的含量也高于鲜品,说明

在加工、流通过程中增加了农药和重金属的残留风险,尤其是铅、镉、砷,需要重点关注其来源。干品未检出超量硫酸镁和氯化镁,但二氧化硫相对较高。为保证食用菌质量安全,应考虑加强对加工、贮藏和运输等流通环节的监管力度。

参考文献

- [1] Mattila P, Suonpää K, Piironen V. Functional properties of edible mushrooms [J]. *Nutrition*, 2000, 16: 694-696.
- [2] Yamanaka K. Mushroom cultivation in Japan [J]. *WSMBMP Bull*, 2011, 4: 1-10.
- [3] Falandysz J, Borovicka J. Macro and trace mineral constituents and radionuclides in mushrooms: health benefits and risks [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2013, 97(2): 477-501.
- [4] Kalac P. Trace element contents in European species of wild growing edible mushrooms: a review for the period 2000-2009 [J]. *Food Chem*, 2010, 122(1): 2-15.
- [5] Kalac P, Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms [J]. *Food Chem*, 2000, 69(3): 273-281.
- [6] 邢增涛, 王南, 门殿英, 等. 简述我国食用菌产品质量和食用安全性[J]. *食用菌*, 2005, (5): 5-6.
Xing ZT, Wang N, Men DY, *et al.* Quality and safety of edible fungi in China [J]. *Edible Fungi*, 2005, (5): 5-6.
- [7] 管道平, 胡清秀. 食用菌农药残留限量与产品质量安全[J]. *中国食用菌*, 2008, 27(2): 3-6.
Guan DP, Hu QX. Maximum pesticide residues limits for edible fungi product quality and safety [J]. *Edible Fungi Chin*, 2008, 27(2): 3-6.
- [8] 徐丽红, 张永志, 王钢军, 等. 浙江省食用菌质量安全现状调查研究[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(增刊): 679-685.
Xu LH, Zhang YZ, Wang GJ, *et al.* The quality and safety of edible fungi from Zhejiang province [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2007, 26(Suppl): 679-685.
- [9] 冀晓阳. 河北省食用菌产业发展SWOT分析[J]. *合作经济与科技*, 2015, (2): 20-22.
Ji XY. SWOT analysis of edible fungi industry development in Hebei province [J]. *Cooperative Econ Sci*, 2015, (2): 20-22.
- [10] 马树新, 杨春华, 徐淑莲. 食用菌菌种引种试验中的问题探讨

- [J]. 中国食用菌, 2011, 30(2): 66-67.
- Ma SX, Yang CH, Xu SL. The discussion on the edible fungi culture introduction experiment [J]. Edible Fungi Chin, 2011, 30(2): 66-67.
- [11] Kenshiro, Fujimoto. The mechanism of formaldehyde formation in shiitake mushroom [C]. Mushroom Science (Part I) proceedings of the Ninth International Scientific Congress on the Cultivation of Edible Fungi, Tokyo, 1974 .
- [12] 林树钱, 王赛贞, 林志杉. 香菇生长发育和加工贮存中甲醛含量变化的初步研究[J]. 中国食用菌, 2002, (3): 26-28.
- Lin SQ, Wang SZ, Lin ZS. Study on formaldehyde content during growing, processing and storing in *Lentinus edodes* [J]. Edible Fungi Chin, 2002, (3): 26-28.
- [13] Li GJ, Wang Q, Sun P, *et al.* Effect of L-Cysteine pretreatment on the control of formaldehyde and browning of the culinary-medicinal shiitake mushroom, *lentinus edodes* (higher basidiomycetes) during drying and canning processes[J]. Int J Med Mushrooms, 2015, 17(4): 385-395.
- [14] 刘忠, 姚成. 黑木耳掺伪物质调查检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(6): 740-741.
- Liu Z, Yao C. Determination and survey of mixed bogus materials in *auricularia auricular* [J]. Chin J Health Lab Technol, 2000, 10(6): 740-741.
- [15] 邱星群. “增肥”黑木耳中硫酸镁的检测[J]. 科技信息, 2013, (8): 267-269.
- Qiu XQ. Determination of magnesium sulfate in *auricularia auricular* [J]. Sci Technol Inf, 2013, (8): 267-269.

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



平 华, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品质量安全分析检测。
E-mail: pingh@nercita.org.cn



马智宏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: mazh@nercita.org.cn