

食用动物皮中重金属本底值研究

刘 晓, 李向力*, 李 娜, 郭青照

(河南省商业科学研究所有限责任公司, 河南省食品安全质量控制工程技术研究中心, 郑州 450002)

摘要: 目的 研究食用动物皮中重金属本底值, 更加有效地实施对动物皮及其制品中的重金属含量监测。**方法** 从河南省14个省辖市的市场上采购286份食用动物皮样品进行重金属含量的检测, 5种重金属分别为铅含量(以Pb计)、镉含量(以Cd计)、总砷含量(以As计)、铬含量(以Cr计)、汞含量(以Hg计)。以GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中肉类中重金属含量的限量值作为参考。**结果** 铬的超标率为8.5%, 检出范围为未检出(not detected, ND)~1.71 mg/kg, 铅的超标率为7.7%, 检出范围为ND~1.33 mg/kg, 镉的超标率为3.1%, 检出范围为ND~0.172 mg/kg。**结论** 本研究可以为进一步制定食用动物皮中重金属的限量标准和市场的科学监管提供依据。**关键词:** 动物皮; 铅; 镉; 总砷; 铬; 总汞; 本底值

Research on the background of heavy metals in the edible animal skin

LIU Xiao, LI Xiang-Li*, LI Na, GUO Qing-Zhao

(Henan Commerce Science Institute Co. Ltd, Henan Food Quality and Safety Control Engineering Research Center, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To study the background value of heavy metals in edible animal skins, and to monitor the content of heavy metals in animal skins and their products more effectively. **Methods** A total of 286 samples of edible animal skin purchased from the markets of 14 provinces and cities in Henan province were tested for heavy metal content, the 5 heavy metals were lead (Pb), cadmium (Cd), total arsenic (As), chromium (Cr) and mercury (Hg). The limit values of heavy metal content in meat in GB 2762—2017 *National food safety standard-Contaminant limits in foods* were taken as a reference. **Results** The exceeding standard rate of chromium was 8.5%, the detection range was ND-1.71 mg/kg, the exceeding standard rate of lead was 7.7%, the detection range was ND-1.33 mg/kg, and the exceeding standard rate of cadmium was 3.1%, the detection range was ND-0.172 mg/kg. **Conclusion** This study could provide a basis for further development of heavy metal limit standards in edible animal skin and scientific supervision of the market

KEY WORDS: animal skin; lead; cadmium; total arsenic; chromium; total mercury; background values

基金项目: 河南省人民政府食品安全委员会专家委员会食品安全重点领域研究课题、河南省科技计划科技攻关项目(182102310632)

Fund: Supported by the Research Topics on Key Areas of Food Safety of Expert Committee of Food Safety Committee of Henan Provincial People's Government, and Henan Science and Technology Program (182102310632)

***通信作者:** 李向力, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为生物与食品安全。E-mail: 25275592@qq.com

***Corresponding author:** LI Xiang-Li, Master, Associate Professor, 87 Wenhua Road, Zhengzhou City, Henan Province 450002, China. E-mail: 25275592@qq.com

0 引 言

动物皮中含有丰富的胶原蛋白, 以动物皮为原料的阿胶^[1-2]、黄明胶^[3]等作为我国传统的补益名药, 具有补血止血、滋阴润肺等功效^[4-6]。因此, 近年来, 食品市场涌现出大量以阿胶、黄明胶、猪皮冻等产品为代表的食用动物皮制品。食用动物皮及其制品的市场巨大^[7], 但是对这些产品的监管和质量控制却存在技术难题^[8]。目前, 食用动物皮没有国家标准、行业标准和地方标准。在 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中, 有肉类、畜禽肝脏、畜禽肾脏、肉制品等分类限量, 但缺乏动物皮的限量标准, 也没有食用动物皮的重金属本底调查数据。因此, 企业生产食用皮产品时只能依据企业标准, 企业标准的制定无标准可依, 只能参考近似的肉类制定指标体系。但是, 由于动物皮内含有毛囊、毛发, 具有一定的重金属蓄积作用^[9], 其本底值有可能与动物体内的其他部位有所区别^[10]。若依据肉类重金属限量值, 阿胶、黄明胶、猪皮冻等食用动物皮制品的重金属含量在市场抽检时常存在超标现象^[11-13], 这在一定程度上限制了食用动物皮及其制品市场的发展^[14]。

本研究主要对食用动物皮中的重金属本底进行探究^[15], 实验中, 分别对 286 份市场采样的食用动物皮进行铅含量(以 Pb 计)、镉含量(以 Cd 计)、总砷含量(以 As 计)、铬含量(以 Cr 计)和汞含量(以 Hg 计)的检测, 以 GB 2762—2017 中的肉类限量值作为标准, 对样品合格情况进行分析, 为制定食用动物皮分类中重金属的限量标准提供数据支撑。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

本研究从河南省 14 个省辖市的市场购得 286 份样品进行了研究, 其中包括 158 份鲜猪皮样品、60 份鲜牛皮样品、24 份干牛皮样品、44 份鲜驴皮样品。分别检测了样品中的铅含量、镉含量、总砷含量、铬含量及汞含量。

1.2 仪器与试剂

7900-G7201C 电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)(安捷伦科技有限公司); AL 204-IC 梅特勒-托利多电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司); WX-8000 智能电解消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); PF6-2 原子荧光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 101 型-1A 电热鼓风干燥箱(北京中兴伟业仪器有限公司); DS-1 高速组织捣碎机(上海标本模型厂)。

硝酸(优级纯, 天津风船化学试剂有限公司); 水为 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定

的一级水。

多元素贮备液(100 mg/L)、内标元素贮备液(1000 mg/L)(安捷伦科技有限公司); 汞标准溶液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.3 实验方法

样品制备: 去除动物皮表面的毛发和其他杂质, 将其匀浆均匀, 称样 0.3 g 置于微波消解内罐中, 加 5 mL 硝酸, 冷消化过夜, 设置微波消解仪的升温程序(见表 1)。消解完全之后, 置于电热板上 100 °C 加热 80 min 排酸, 将消化液转移至 25 mL 塑料容量瓶中, 定容至刻度, 混匀备用, 同时做空白实验。

检验方法为 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法。该方法铅的检出限(limit of detection, LOD)为 0.02 mg/kg, 定量限(limit of quantitation, LOQ)0.05 mg/kg; 镉检出限 0.002 mg/kg, 定量限 0.005 mg/kg; 砷检出限 0.002 mg/kg, 定量限 0.005 mg/kg; 铬检出限 0.05 mg/kg, 定量限 0.2 mg/kg。GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》第一法中汞的检出限是 0.003 mg/kg, 定量限是 0.010 mg/kg。

表 1 微波消解仪的升温程序

Table 1 Heating program of microwave digestion apparatus

步骤	温度/°C	保温时间/min
1	100	3
2	120	3
3	140	3
4	160	5
5	180	20

元素铅、镉、砷、铬经 ICP-MS 测定, 以待测元素的浓度为横坐标, 待测元素与特定内标元素信号响应值的比值为纵坐标, 计算线性回归方程^[16]; 汞元素采用原子荧光光谱仪测定^[17], 以标准溶液的浓度为横坐标, 测定的信号响应值为纵坐标, 计算线性回归方程, 结果见表 2。

表 2 各元素的线性回归方程

Table 2 Linear regression equation of each element

元素	线性回归方程	相关系数
铅(以 Pb 计)	$Y=0.0205X+4.04$	0.9996
镉(以 Cd 计)	$Y=0.0017X+2.18$	0.9996
砷(以 As 计)	$Y=0.003X-5.42$	0.9996
铬(以 Cr 计)	$Y=0.0531X+2.5$	0.9997
汞(以 Hg 计)	$Y=3845.1X+32.89$	0.9985

1.4 判定依据

因为 GB 2762—2017 没有动物皮及其制品的分类, 因此, 依据该标准中肉类的规定, 铅限量(以 Pb 计)为 0.2 mg/kg, 镉限量(以 Cd 计)为 0.1 mg/kg, 总砷限量(以 As 计)为 0.5 mg/kg, 铬限量(以 Cr 计)为 1.0 mg/kg, 汞限量(以 Hg 计)为 0.05 mg/kg。

2 结果与分析

2.1 食用动物皮中重金属含量

对 286 份食用动物皮样品中铅、镉、铬、总砷及总汞 5 种重金属含量进行检测。结果显示, 铬(以 Cr 计)的超标率最高, 为 8.5%, 所检出的最大值为 1.71 mg/kg, 为猪皮样品; 其次是铅(以 Pb 计), 超标率为 7.7%, 检出最大值为 1.33 mg/kg, 出现在牛皮样品中; 镉(以 Cd 计)的超标率为 3.1%, 检出最大值为 0.172 mg/kg, 为驴皮样品, 总砷含量(以 As 计)和总汞含量(以 Hg 计)均未超标, 具体检测结果如表 3^[18]。

2.2 猪皮中重金属含量

对食用动物皮中 158 份猪皮样品检测铅、镉、铬、总

砷及总汞 5 种重金属含量, 铬(以 Cr 计)的超标率最高, 为 10.3%, 所检出的最大值为 1.71 mg/kg, 其次是铅(以 Pb 计), 超标率为 8.9%, 检出最大值为 0.79 mg/kg, 镉(以 Cd 计)的超标率为 1.3%, 检出的最大值为 0.13 mg/kg, 总砷(以 As 计)和总汞(以 Hg 计)含量均未超标, 具体检测结果如表 4^[19]。

2.3 牛皮中重金属含量

对 84 份牛皮样品进行铅、镉、铬、总砷及总汞 5 种重金属含量的检测, 铅(以 Pb 计)的超标率最高, 为 16.7%, 最大检出值为 1.33 mg/kg, 其次是铬(以 Cr 计), 超标率为 9.5%, 最大检出值为 1.51 mg/kg, 镉含量(以 Cd 计)、总砷含量(以 As 计)及总汞含量(以 Hg 计)均未超标, 具体检测结果如表 5^[20]。

2.4 驴皮中重金属含量

对采集的 44 份驴皮样品中铅、镉、铬、总砷及总汞 5 种重金属含量进行检测, 只有铅(以 Pb 计)超标, 超标率为 2.3%, 最大的检出值为 0.202 mg/kg, 镉(以 Cd 计)、铬(以 Cr 计)、总砷(以 As 计)和总汞(以 Hg 计)含量均未超标, 具体检测结果如表 6^[21]。

表 3 食用动物皮中重金属含量总体情况
Table 3 General situation of heavy metals content in all edible animal skins

	限量指标/(mg/kg)	检测值范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	P50/(mg/kg)	P80/(mg/kg)	P95/(mg/kg)	超标率/%
铅	0.2	ND~1.33	0.15	0.11	0.17	0.39	7.7
镉	0.1	ND~0.172	0.017	0.0052	0.022	0.076	3.1
铬	1.0	ND~1.71	0.39	0.20	0.71	1.09	8.5
砷	0.5	ND~0.35	0.039	0.019	0.036	0.14	0
汞	0.05	ND~0.0084	0.0065	0.0063	0.0072	0.0082	0

注: P50 为超过 50% 的个体, P80 为超过 80% 的个体, P95 为超过 95% 的个体, ND 为未检出, 下同。

表 4 猪皮中重金属含量情况
Table 4 Heavy metals content in pigskins

	检测值范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	P50/(mg/kg)	P80/(mg/kg)	P95/(mg/kg)	超标率/%
铅	ND~0.79	0.13	0.10	0.15	0.25	8.9
镉	ND~0.13	0.011	0.0034	0.0054	0.022	1.3
铬	ND~1.71	0.42	0.22	0.83	1.09	10.3
砷	ND~0.15	0.023	0.018	0.025	0.031	0
汞	ND~0.0073	0.0060	0.0056	0.0066	0.0071	0

表 5 牛皮中重金属含量情况
Table 5 Heavy metals content in cowhides

	检测值范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	P50/(mg/kg)	P80/(mg/kg)	P95/(mg/kg)	超标率/%
铅	ND~1.33	0.21	0.14	0.21	0.51	16.7
镉	ND~0.06	0.01	0.0041	0.0077	0.058	0
铬	ND~1.51	0.41	0.21	0.66	1.11	9.5
砷	ND~0.35	0.075	0.043	0.13	0.22	0
汞	ND~0.0081	0.0071	0.0070	0.0075	0.0079	0

表 6 驴皮中重金属含量情况
Table 6 Heavy metals content in donkey skins

	检测值范围/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	P50/(mg/kg)	P80/(mg/kg)	P95/(mg/kg)	超标率/%
铅	ND~0.202	0.11	0.10	0.14	0.16	2.3
镉	ND~0.172	0.027	0.018	0.027	0.086	0
铬	0.0749~0.847	0.22	0.16	0.29	0.48	0
砷	ND~0.136	0.027	0.014	0.018	0.099	0
汞	ND~0.0084	0.0063	0.0061	0.0063	0.0079	0

3 结论与讨论

本研究中,对采集的动物皮样品进行了 5 种重金属含量的检测,按照 GB 2762—2017 中肉类重金属污染物的限量规定,其中有 3 种重金属元素超标,超标率从高到低依次为铬含量(以 Cr 计)8.5%、铅含量(以 Pb 计)7.7%及镉含量(以 Cd 计)3.1%。根据世界卫生组织-食品添加剂联合专家委员会提出的暂定每周耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI)^[22],可适当放宽这几种重金属含量的限量值。

动物鲜皮中含有很多深入皮内的毛囊,当血液为毛囊输送营养素的时候,重金属也在其中,其容易在毛囊蓄积。由于日常鲜肉中皮的含量较少,因此鲜皮中重金属的蓄积不会对鲜肉整体造成影响,但对纯皮产品和以皮为原料制作的动物皮冻、动物皮胶制品产生的影响较大。本研究可为在食品安全国家标准中增加食用动物皮分类提供重金属含量的数据参考。根据本次研究结果,提出如下建议:(1)进一步加强对动物皮以及制品的监测,扩大监测范围和品种,持续不断地跟踪国内市场的产品监测结果,建立较完善的食用动物皮制品类产品的污染物本底含量数据库,为风险评估、标准制定和科学监管奠定基础;(2)建议国家立项制定动物皮及其制品的国家标准,在 GB 2762—2017 标准肉类中增加动物皮分类并制定限量值;(3)在目前无动物皮国家标准的情况下,设定动物皮及其制品中重金属含量的临时管理限值。

参考文献

- [1] ZHANG JJ, ZHANG Y, MENG J, *et al.* Herbalogical study of *Colla Corii Asini (Ejiao)* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2020, 45(10): 2464–2472.
- [2] 程博琳, 苗明三. 阿胶的现代研究及特点[J]. *中医学报*, 2015, 3(3): 415–417.
CHENG BL, MIAO MS. Research and characteristics of *Ejiao* [J]. *China J Chin Med*, 2015, 3(3): 415–417.
- [3] 赵婷婷, 王春艳, 史兆松, 等. 黄明胶现代研究进展[J]. *中医药导报*, 2017, 23(19): 109–110.
ZHAO TT, WANG CY, SHI ZS, *et al.* The modern research progress of *Colla Corii Bovis* [J]. *Guid J Tradit Chin Med Pharmacol*, 2017, 23(19): 109–110.
- [4] 高景会, 王蕊, 范锋. 阿胶现代研究进展[J]. *中国药事*, 2011, 25(4): 396–401.
GAO JH, WANG R, FAN F. Modern research progress on *Asini Corii Colla* [J]. *Chin Pharm Aff*, 2011, 25(4): 396–401.
- [5] 毛跟年, 郭倩, 瞿建波, 等. 阿胶化学成分及药理作用研究进展[J]. *动物医学进展*, 2010, 31(11): 83–85.
MAO GN, GUO Q, QU JB, *et al.* Progress on chemical component and drug action of *Colla Corii Asini* [J]. *Progress Vet Med*, 2010, 31(11): 83–85.
- [6] 杜中惠, 宋健, 刘东升. 阿胶现代研究与应用[J]. *时珍国医国药*, 1999, 10(4): 297.
DU ZH, SONG J, LIU DS. Modern studies and application of donkey-hide geltin [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 1999, 10(4): 297.
- [7] 郭文字, 代敏, 杨丽红, 等. 水生动物与陆生动物皮胶原特性及应用前景[J]. *中国皮革*, 2007, 36(17): 55–58.
GUO WY, DAI M, YANG LH, *et al.* Characteristics and application

- foreground of aquatic and land animal collagen [J]. *China Leather*, 2007, 36(17): 55–58.
- [8] 尹红娜, 李娜, 王春杰, 等. 河南省面制品中含铝添加剂使用情况调查[J]. *食品工业*, 2020, 41(11): 287–289.
YIN HN, LI N, WANG CJ, *et al.* Investigation on the use of additives containing aluminum in flour products in Henan province [J]. *Food Ind*, 2020, 41(11): 287–289.
- [9] LI YY, ZHOU HD, GAO B, *et al.* Improved enrichment factor model for correcting and predicting the evaluation of heavy metals in sediments [J]. *Sci Total Environ*, 2021, 755(1): 142437.
- [10] 孙茜茜, 刘晓, 李娜, 等. 阿胶、黄明胶中重金属(铅、砷、铬、镉)检测情况分析[J]. *河南化工*, 2020, 37(6): 49–51.
SUN XX, LIU X, LI N, *et al.* Analysis of heavy metals (Pb, As, Cr, Cd) in *Colla Corii Asini* and *Colla Corii Bovis* [J]. *Henan Chem Ind*, 2020, 37(6): 49–51.
- [11] 张忠田. 山东省政府出台意见积极发展现代中药[J]. *中医药管理杂志*, 2016, 24(17): 31.
ZHANG ZT. Shandong provincial government issued opinions to actively develop modern Chinese medicine [J]. *J Tradit Chin Med Manage*, 2016, 24(17): 31.
- [12] 河南省市场监督管理局. 河南省市场监督管理局关于33批次食品不合格情况的通告(2020年第4期)[EB/OL]. <http://scjg.henan.gov.cn/>. [2020-02-12].
Administration for Market Regulation of Henan Province. Notice of Henan provincial market supervision administration on the unqualified situation of 29 batches of food (Issue 4, 2020) [EB/OL]. <http://scjg.henan.gov.cn/>. [2020-02-12].
- [13] 河南省市场监督管理局. 河南省市场监督管理局关于48批次食品不合格情况的通告(2020年第6期)[EB/OL]. <http://scjg.henan.gov.cn/>. [2020-02-26].
Administration for Market Regulation of Henan Province. Notice of Henan provincial market supervision administration on the unqualified situation of 48 batches of food (Issue 6, 2020) [EB/OL]. <http://scjg.henan.gov.cn/>. [2020-02-26].
- [14] 迟少云. 阿胶类保健食品掺假情况研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
CHI SY. Research on adulteration of donkey-hide gelatin healthy food [D]. Qingdao: Qingdao University, 2018.
- [15] 尹红娜, 郑纯宇, 张亚勋, 等. 河南省小麦和小麦粉中铝本底调查研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(23): 8906–8911.
YIN HN, ZHENG CY, ZHANG YX, *et al.* Investigation of aluminum background in wheat and wheat flour in Henan province [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(23): 8906–8911.
- [16] 汤舒, 陈永刚, 邹吉利. 中药材黄芪中无机元素含量的环境影响因素的 Logistic 回归分析[J]. *世界中医药*, 2019, 14(12): 3160–3163.
TANG S, CHEN YG, ZOU JL. Logistic regression analysis of environmental factors influencing the content of inorganic elements in *Radix Astragali Seu Hedysari* [J]. *World Chin Med*, 2019, 14(12): 3160–3163.
- [17] 李洪玲. 微波消解-原子吸收光谱法、原子荧光光谱法测定锌矿中锌、镉及汞含量[D]. 石河子: 石河子大学, 2014.
LI HL. Determination of zinc, cadmium and mercury content in zinc concentrates by microwave digestion-atomic absorption spectrometry-atomic fluorescence spectrometry [D]. Shihezi: Shihezi University, 2014.
- [18] 李国振, 贾健斌, 付婷婷, 等. 宁夏可追溯大米土壤重金属(铅、砷、汞、镉)的本底分布情况及含量评价[J]. *食品科技*, 2014, 39(10): 7–10.
LI GZ, JIA JB, FU TT, *et al.* Study of heavy metal (lead, arsenic, cadmium, mercury) background distribution and content analysis in soil of the traceable rice in Ningxia. [J]. *Food Sci Technol*, 2014, 39(10): 7–10.
- [19] 黎勇, 张小燕, 袁琳. 重庆市北碚地区食用菌重金属含量情况调查与分析[J]. *重庆师范大学学报(自然科学版)*, 2007, 24(1): 81–85.
LI Y, ZHANG XY, YUAN L. Investigation and analysis of heavy metals in edible fungi collected from Chongqing Beibei [J]. *J Chongqing Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2007, 24(1): 81–85.
- [20] 隋茜茜, 余金橙, 朱金艳, 等. 秦皇岛海域食用贝类重金属污染情况分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 196–202.
SUI QQ, YU JC, ZHU JY, *et al.* Analysis of heavy metal pollution of edible shellfish in Qinhuangdao [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(10): 196–202.
- [21] 袁新田. 皖南山区土壤重金属本底值分析[J]. *阜阳师范学院学报(自然科学版)*, 1998, (3): 26–28, 32.
YUAN XT. Analysis of the background value of the heavy metal in the soil of south Anhui mountainous region [J]. *J Fuyang Norm Univ (Nat Sci)*, 1998, (3): 26–28, 32.
- [22] HERRMAN JL, YOUNES M. Background to the ADI/TDI/PTWI [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 1999, 30(2): S109–S113.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



刘 晓, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测与产品开发。
E-mail: missingxiaol29@126.com



李向力, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为生物与食品安全。
E-mail: 25275592@qq.com