

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241106002

引用格式: 邓英林, 陈春泉, 周小钰, 等. 2022年海南省海水产品中生物胺的膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(9): 129-137.

DENG YL, CHEN CQ, ZHOU XY, *et al.* Dietary exposure risk assessment of biogenic amines on seafood in Hainan in 2022 [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(9): 129-137. (in Chinese with English abstract).

2022年海南省海水产品中生物胺的膳食风险评估

邓英林¹, 陈春泉¹, 周小钰¹, 高云慨¹, 邓浩², 尹青春^{1*}

[1. 海南省检验检测研究院食品检验检测中心, 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全), 海口 570314; 2. 海南省农业科学院农产品加工设计研究所, 海南省热带果蔬冷链研究重点实验室, 海口 570100]

摘要: 目的 探究海南省各类海水产品中生物胺含量的整体情况, 并对检出的组胺进行膳食风险评估。

方法 采用超高效液相色谱-串联质谱法对2022年海南省19个市县的超市及农贸市场的387批海水产品中14种生物胺进行检测, 采用风险商(hazard quotient, HQ)对检出的组胺进行膳食暴露风险评估。**结果** 387批海水产品检出的生物胺平均含量为0.101~55.248 mg/kg, 最大值为2.248~10819.835 mg/kg, 检出含量较高的为精胺、亚精胺、组胺、腐胺、尸胺, 有2个样本检出组胺的含量超过200 mg/kg。膳食风险评估结果显示海南省不同人群摄入组胺的每日摄入估计量为0.00000~0.06690 mg·kg⁻¹·bw⁻¹·d⁻¹, HQ为0.00000~0.00134 (HQ<1)。**结论** 海南省各类海水产品中生物胺均有不同程度的检出, 但组胺暴露风险较低, 对人体健康威胁较小。

关键词: 海水产品; 生物胺; 膳食风险评估; 风险商; 超高效液相色谱-串联质谱法

Dietary exposure risk assessment of biogenic amines on seafood in Hainan in 2022

DENG Ying-Lin¹, CHEN Chun-Quan¹, ZHOU Xiao-Yu¹, GAO Yun-Kai¹,
DENG Hao², YIN Qing-Chun^{1*}

(1. Institute of Food Testing, Hainan Academy of Inspection and Testing, Key Laboratory of Tropical Fruits and Vegetables Quality and Safety, State Administration for Market Regulation, Haikou 570314, China; 2. Hainan Tropical Fruit and Vegetable Cold-Chain Key Laboratory, Institute of Agro-Products Processing and Design, Hainan Academy of Agricultural Science, Haikou 570100, China)

ABSTRACT: Objective To understand the overall situation of biogenic amine content in various types of seafoods in Hainan Province, and conduct dietary risk assessment on the detected histamine. **Methods** A total of 387 batches of seafoods from supermarkets and farmers' markets in 19 cities and counties of Hainan Province in 2022 were detected for 14 kinds of biogenic amines by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Based on the detection results, the dietary exposure risk of the detected histamine was assessed by the hazard

收稿日期: 2024-11-06

基金项目: 海南省自然科学基金项目(321MS104); 国家市场监督管理总局重点实验室(热带果蔬质量与安全)自主课题项目(ZZ-2024002, ZZ-2024001)

第一作者: 邓英林(1991—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 754500612@qq.com

*通信作者: 尹青春(1986—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为农产品质量安全与贮藏。E-mail: yinqingchun@163.com

quotient (HQ). **Results** The average content of biogenic amine detected in 387 batches of seafoods were 0.101–55.248 mg/kg, and the maximum value were 2.248–10819.835 mg/kg. The higher levels of several biogenic amines were spermine, spermidine, histamine, putrescine, cadaverine and so on. And two samples detected histamine levels over 200 mg/kg. The dietary risk assessment showed that the estimated daily of histamine in different populations in Hainan Province were 0.00000–0.06690 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, with HQ of 0.00000–0.00134 (HQ<1). **Conclusion** Biogenic amines are detected in all kinds of seafoods in Hainan Province to varying degrees, but the risk of histamine exposure is low, posing a small threat to human health.

KEY WORDS: seafood; biogenic amine; dietary exposure risk assessment; hazard quotient; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

生物胺是一类具有特定的生物活性的低分子质量的碱性含氮化合物的总称^[1],也是游离的氨基酸在微生物脱羧作用下生成的产物^[2-3],主要有组胺(histamine, HIS)、色胺(tryptamine, TRP)、5-羟色胺(serotonin, 5HT)、亚精胺(spermidine, SPD)、精胺(spermine, SPM)、腐胺(putrescine, PUT)、尸胺(cadaverine, CAD)、1-苯乙胺(1-phenylethylamine, PhEt)、β-苯乙胺(2-phenylethylamine, PEA)、酪胺(tyramine, TYP)、苯甲胺、β-苯乙胺和多巴胺等^[4]。生物胺普遍存在于蛋白质和氨基酸含量较高的畜禽肉类与水产品、乳制品、酒、酱油以及各类发酵食品中。生物胺中酪胺和 HIS 等成分与水产品中一些腐败的微生物有关,可作为水产品新鲜度的关键指标,也是重要的食品安全风险因子,可用于预测水产品的货架期^[5]。人体和其他生物体内有微量的生物胺,它与生理活动密切相关,是生物体所必需的,但过量生物胺会影响食品的风味和品质,甚至会对人体和其他生物体造成伤害^[6],海水产品中生物胺含量超标已致使发生多起食品安全事件^[7-8]。

近年来国内外主要集中在对海水产品中生物胺的含量的分析研究^[9-10],国内对海水产品中生物胺膳食风险评估展开了一些研究,国外主要对发酵食品中生物胺开展研究^[11]。邵宏宏等^[12]研究了大管鞭虾、鱼鲮、鲭鱼和海鲈鱼 4 种海水产品在 4 °C 冷藏期间挥发性盐基氮和生物胺含量的变化,发现鲭鱼产生的 HIS 和酪胺等生物胺含量较高。赵庆志^[13]采用食品安全指数法对广东省市售鱼类共 200 个样本中 9 种生物胺进行膳食风险评估,经统计分析,发现每人每月总生物胺的暴露量范围为 3.97~6.43 mg/kg,食品安全指数均小于 1,风险处于可控范围。目前国内外对各类生物胺的限量制定尚未形成统一标准,仅仅对一些食品中的 HIS 和酪胺给出了规定和建议,例如,欧盟、美国、澳大利亚等规定 HIS 每人每餐摄入量 ≤ 50 mg/kg,水产品中 HIS ≤ 100 mg/kg^[14];我国 GB 2733—2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》中规定,高 HIS 鱼类: HIS ≤ 40 mg/100 g,

其他鱼类: HIS ≤ 20 mg/100 g,安全限量统一标准的缺失严重限制了海水产品中生物胺对人体健康风险的系统研究。

海南岛四面环海,海水产品种类繁多,随着海南省自由贸易港的建设、旅游业的快速发展和人们健康饮食观念的普及,我省海水产品的消费量逐年升高。因此,为了解海南省各类海水产品中生物胺含量的总体情况及 HIS 膳食暴露风险,本研究拟通过建立的超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对 2022 年海南省 387 批海水产品中 14 种生物胺进行检测和分析,并对 HIS 的结果进行膳食风险评估,以期为加快海水产品中各类生物胺的限量标准制定以及指导海南省不同年龄段居民合理摄入海水产品提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用的 387 个海水产品及其制品采自海南省 19 个市县的超市及农贸市场,覆盖到鱼类 337 份、虾类 20 份、其他海水产品及其制品 30 份,样品采集过程严格按照相关标准要求^[15]。

PEA、HIS、TYP、章鱼胺(octopamine, OTP)(纯度 ≥ 98.5%,德国 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司); PhEt、SPM、SPD、多巴胺(dopamine, DA)、苄胺(benzylamine, BA)、胍丁胺(agmatine, Agm)、CAD(纯度 ≥ 95.3%,美国 CATO 公司); TRP、5HT、PUT、组胺-D4 (histamine- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -D4, HIS-D4)、1,7-二氨基庚烷(1,7-diaminoheptane, 1,7-DMP)(纯度 ≥ 97.5%,美国 Sigma 公司); 甲醇、乙腈、正己烷(色谱纯,德国 Merck 公司); 甲酸[色谱纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 实验用水(一级超纯水,美国 Millipore 公司)。

1.2 仪器与设备

AB SCTX 4500 质谱仪(美国 SCTX 公司); Mettler MS1602S+RS-P26 型分析天平(精度百分之一,美国 Mettler Toledo 公司); BC-1000 混合涡旋混合器(中国深圳逗点生物

技术有限公司); DTA-33 超声提取仪(中国鼎泰恒胜公司); UNIVERSAL 320R 高速冷冻离心机(德国 Hettich 公司); AutoVap S60 型多样品自动浓缩仪(美国 ATR 公司); Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器条件

质谱条件: 离子源为电喷雾电离源, 正离子模式; 扫描模式: 选择多反应监测正离子采集模式; 电喷雾电压: 4500 V; 离子源温度: 550 °C; 雾化气(nebulizer gas, GS1): 50 psi; 加热气(heating gas, GS2): 50 psi; 气帘气(curtain gas, CUR): 25 psi; 碰撞室入口电压(entrance potential, EP): 10 V。质谱参数见表 1。

色谱条件: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm); 柱温 30 °C; 进样量 5.0 μL; 流速 0.2 mL/min; 流动相 A 为 0.2%甲酸水溶液, 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱程序: 0~2 min, 10%~50% B; 2~3 min, 50% B; 3~4 min, 50%~10% B; 4~5 min, 10% B。

1.3.2 样品前处理

采集以上新鲜样品及时冷冻带回实验室, 鱼类取肌肉组织部分, 刮鳞剔骨所得用组织捣碎机搅碎均匀成浆; 虾类取可食用部分, 掐头去壳所得用组织捣碎机搅碎均匀成浆。匀浆后的样品密封放置容器备用, 立即进行处理检测。

提取: 称取 2.0 g 样品至 50 mL 干净离心管中, 加入质量浓度为 100 ng/mL 的混合内标标准使用溶液, 加入 2 粒质子, 再加入 0.2%甲酸甲醇 10 mL 进行提取, 涡旋 10 min, 混匀, 10000 r/min 离心 10 min, 移取上清液; 剩余残渣物

加入 0.2%甲酸甲醇 10 mL 按上面步骤进行第 2 次提取, 合并上清液, 38 °C 氮吹近干^[16]。

净化: 用 10%乙腈水(含 0.2%甲酸)进行复溶, 定容至 1.0 mL。加入 5 mL 正己烷, 涡旋 2 min, 10000 r/min 离心 2 min, 取下层滤液过 0.22 μm 有机微孔过滤器后转移至色谱瓶中, 用 UPLC-MS/MS 进行检测分析。

1.3.3 标准溶液配制

准确称取 14 种生物胺及内标物适量, 分别使用 0.1 mol/L HCl 溶解, 乙腈定容至 10 mL, 配制成一定浓度的储备液; 分别量取适量的 14 种生物胺储备液, 配制质量浓度为 100 μg/mL 的混合标准中间使用溶液, 再量取质量浓度为 100 μg/mL 的 14 种生物胺混合中间标准使用溶液 0.1 mL, 乙腈稀释定容至 10 mL, 配制成质量浓度约 1000 ng/mL 混合标准使用溶液。量取适量的 2 种内标物储备液, 配制质量浓度为 100 μg/mL 的混合内标中间标准使用溶液, 再量取 2 种混合内标中间标准使用溶液 0.1 mL, 乙腈稀释定容至 100 mL, 配制成质量浓度约 100 ng/mL 混合内标标准使用溶液。所有标准使用溶液均放置于 -18 °C 冰箱冷藏保存。

1.4 膳食风险暴露评估

本研究对 387 个海水产品中 14 种生物胺进行检测, 分析海水产品中生物胺的总体情况及其存在的膳食风险, 并采用风险商法(hazard quotient, HQ)对海水产品中检验结果较高的 HIS 进行膳食暴露风险评估。HQ 指通过膳食摄入某有害物质的安全风险的大小, 即表示为通过食用海水产品摄入 HIS 每日摄入量估计量(estimated daily intake, EDI)与每日最大耐受摄入量(provisional maximum tolerable

表 1 14 种生物胺及 2 种内标物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameters for 14 kinds of biogenic amines and 2 kinds of internal standards

化合物	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	定量(<i>m/z</i>)	定性(<i>m/z</i>)	碰撞能量/V	去簇电压/V	内标定量
PEA	1.47	122.0	105.1	77.0	20/24	30/42	1-7-DMP
PhEt	1.45	122.0	105.1	79.2	11/28	10/10	1-7-DMP
TRP	1.54	160.9	144.2	115.1	10/20	27/27	1-7-DMP
5HT	1.56	177.1	160.1	115.1	10/35	10/15	1-7-DMP
SPM	1.06	203.0	112.1	84.1	25/35	65/65	1-7-DMP
SPD	1.07	146.1	72.1	129.1	18/14	40/40	1-7-DMP
PUT	1.07	89.0	72.0	48.2	16/20	35/35	1-7-DMP
CAD	1.06	102.9	86.1	69.0	14/22	27/39	1-7-DMP
HIS	1.06	112.0	95.0	68.0	20/30	52/52	HIS-D4
TYP	1.43	137.9	121.3	77.0	12/38	42/42	1-7-DMP
OTP	1.32	154.2	91.0	107.0	22/31	18/11	1-7-DMP
DA	1.30	154.0	137.1	91.2	12/29	42/40	1-7-DMP
BA	1.45	108.1	91.1	65.1	15/14	10/10	1-7-DMP
Agm	1.10	131.0	72.2	114.0	17/12	10/10	1-7-DMP
HIS-D4	1.06	116.0	99.0	59.9	20/12	40/180	1-7-DMP
1,7-DMP	1.06	130.9	114.1	55.1	20/13	65/65	1-7-DMP

daily intake, PMTDI)之比。根据《中国居民营养与慢性病状况报告(2020年)》《第五次中国总膳食研究》及文献报道将人群按性别及年龄分组,分为儿童组、青年组和老年组。其中,儿童(不分男女)每日平均海水产品摄入量取 25.3 g/d, 体重 30 kg; 青年男性取 69.3 g/d, 体重 63.1 kg, 青年女性取 55.7 g/d, 体重 60.1 kg; 老年男性取 81.6 g/d, 体重 61.1 kg, 老年女性取 61.0 g/d, 体重 54.9 kg^[17-20]。计算公式见式(1)和(2)。

$$EDI = \frac{C \times K}{bw \times 1000} \quad (1)$$

$$HQ = \frac{EDI}{PMTDI} \quad (2)$$

式中: EDI 为每日摄入估计量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; C 为样品中生物胺检出的平均浓度, mg/kg ; K 为人均日消费量, g/d ; bw 为体重, kg 。当 $HQ \geq 1$ 时, 表示存在风险, 当 $HQ < 1$

时, 表示无风险; 且 HQ 数值与风险成正比。

1.5 数据处理

实验数据采用 SPASS 22.0 软件进行统计分析, 试验次数为 2 次, 使用 OriginPro 2019b 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 海水产品中生物胺的检测结果

2.1.1 海水产品中 14 种生物胺检测的总体情况

对采集的 387 批海水产品中 14 种生物胺进行检测分析, 由表 2 可知, 不同地区生物胺检出的平均含量都不同, 检出值较高的主要有 SPM、SPD、HIS 和 PUT 等。其中, 14 种生物胺中有 4552 个检出值 $< 2.5 \text{ mg}/\text{kg}$, 738 个检出值在 $2.5 \sim 50.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 之间, 129 个检出值在 $50.0 \sim 200.0 \text{ mg}/\text{kg}$ 之间, 41 个检出值 $> 200.0 \text{ mg}/\text{kg}$; 19 个市县

表 2 不同地区海水产品中检出 14 种生物胺的总体情况
Table 2 Overall situation of 14 kinds of biogenic amines detected in seafoods from different regions

市县	样品量	个数(n)				最大值 (mg/kg)	平均 (mg/kg)	含量较高的几类 生物胺
		$< 2.5 \text{ mg}/\text{kg}$	$2.5 \sim 50.0 \text{ mg}/\text{kg}$	$50.0 \sim 200.0 \text{ mg}/\text{kg}$	$> 200.0 \text{ mg}/\text{kg}$			
白沙	2	28	0	0	0	2.248	0.101	SPM、SPD、HIS
保亭	6	66	12	2	4	1245.136	38.465	SPM、SPD、HIS
昌江	7	91	7	0	0	33.784	0.896	SPM、SPD、HIS、PUT
澄迈	24	281	45	2	8	10819.835	55.248	SPM、SPD、HIS、PUT
儋州	56	653	107	22	2	396.752	5.334	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
定安	5	67	3	0	0	38.982	1.212	SPM、SPD、HIS、PUT、TYP
东方	12	144	24	0	0	39.975	1.561	SPM、SPD、HIS、PUT
海口	32	411	25	9	3	956.693	6.917	SPM、SPD、HIS、CAD
乐东	19	236	26	4	0	181.947	4.019	SPM、SPD、HIS、PUT
临高	17	198	30	9	1	299.374	6.649	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
陵水	22	261	41	6	0	854.953	10.442	SPM、SPD、HIS
琼海	29	337	54	12	3	697.172	8.276	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
琼中	4	49	6	1	0	69.853	2.871	SPM、SPD、HIS
三亚	60	708	116	12	4	5,854.353	11.940	SPM、SPD、HIS、CAD
屯昌	8	90	19	1	2	1357.018	17.218	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
万宁	35	425	86	17	4	1359.621	14.905	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
文昌	38	386	113	27	6	2563.075	19.032	SPM、SPD、HIS、PUT、CAD
五指山	6	57	18	5	4	1194.107	40.522	SPM、SPD、HIS、OTP
洋浦	5	64	6	0	0	31.086	1.843	SPM、SPD、PUT

14种生物胺含量检出的平均值为0.101~55.248 mg/kg, 最大值为2.248~10819.835 mg/kg, 检出含量较高的几类生物胺为SPM、SPD、HIS、PUT、CAD。经对比发现, 五指山、澄迈和保亭地区总生物胺含量较高, 可能是由于这几个地区主要偏向海南省中部, 不临海, 为了延长货架期, 主要以冷冻为主, 储藏期较久; 其次, 样本量偏少也可能造成数据不均。

经统计结果, 采集的387批样品中有17个样品14种生物胺总含量超过1000 mg/kg, 总含量的范围为1040.457~11109.692 mg/kg, 占比4.4%。有研究表明, 生物胺一旦在人体内集聚过高的浓度就会导致人体中毒, 引发各种症状^[21-23], 据SILLA-SANTOS^[24]报道, 摄入总生物胺含量超过1000 mg/kg会严重危害人体健康。因此, 为了降低海南居民海水产品生物胺膳食摄入风险, 对海水产品进行生物胺的研究十分有必要。

2.1.2 不同种类海水产品中检出14种生物胺总体情况

根据表3可知, 不同种类海水产品中生物胺的检出的平均含量较高的主要有SPM、SPD、HIS、PUT、CAD等。其中, 鱼类中14种生物胺检出的最大值为10819.835 mg/kg, 平均值为13.253 mg/kg, 有38个检出值>200.0 mg/kg; 虾类中14种生物胺检出最大值为3006.578 mg/kg, 平均值为25.060 mg/kg, 有6个检出值>200.0 mg/kg; 其他海水产品及其制品中14种生物胺检出最大值为636.959 mg/kg,

平均值为5.083 mg/kg。

经对比发现, 检出14种生物胺含量最高的样本来自鱼类, 虾类次之, 这与赵志庆^[13]的研究结果相符。可能是鱼类将生物胺富集于其内脏中, 而鱼类在运输和贮藏过程中都是整条鱼没有去除内脏的状态, 因此, 本研究在一定程度上填补了我省海水产品中生物胺含量检出情况的不足, 为监测我省海水产品中生物胺的暴露风险提供理论依据。

2.1.3 海水产品中组胺检测的总体情况

根据统计的海水产品中HIS检测的总体情况结果显示(见表4), 海南省19个市县检出HIS的最大值为0.005~279.394 mg/kg, 平均含量为0.002~50.095 mg/kg。有218个样品HIS检出值<2.5 mg/kg, 133个样品HIS检出值在2.5~50.0 mg/kg, 34个样品HIS检出值在50.0~200.0 mg/kg, 2个样品HIS检出值>200.0 mg/kg。

我国规定HIS限量标准是200 mg/kg, 高HIS鱼类(例如: 鲈鱼、鳕鱼、竹荚鱼、鲭鱼、鳀鱼、金枪鱼、秋刀鱼、马鲛鱼、青占鱼和沙丁鱼等青皮红肉的海水鱼)是400 mg/kg。欧盟、美国和澳大利亚等规定HIS每人每餐摄入量≤50 mg/kg, 说明海南省冷冻贮藏的水产品在贮存和销售过程中存在一定风险点。这与罗娇依等^[25]研究相符, 海水产品贮存末期, HIS的含量高于其他生物胺, 海水产品贮藏时间越久, 膳食暴露风险越高。

表3 不同种类海水产品中检出14种生物胺的总体情况
Table 3 Overall situation of 14 kinds of biogenic amines detected in different types of seafoods

种类	样品量	个数(n)				最大值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
		<2.5 mg/kg	2.5~50.0 mg/kg	50.0~200.0 mg/kg	>200.0 mg/kg		
鱼类	337	3681	696	121	38	10819.835	13.253
虾类	20	243	24	7	6	3006.578	25.060
其他海水产品及其制品	30	318	12	0	0	636.959	5.083

表4 不同地区海水产品中HIS检测的总体情况
Table 4 Overall situation of HIS detected in seafoods from different regions

市县	样品量	个数(n)				最大值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)
		<2.5 mg/kg	2.5~50.0 mg/kg	50.0~200.0 mg/kg	>200.0 mg/kg		
白沙	2	2	0	0	0	0.071	0.056
保亭	6	3	2	0	1	279.394	50.095
昌江	7	5	2	0	0	33.784	5.787
澄迈	24	17	6	1	0	60.530	5.594
儋州	56	27	24	5	0	165.208	16.165
定安	5	5	0	0	0	0.017	0.006
东方	12	9	3	0	0	5.330	1.591
海口	32	29	3	0	0	4.862	0.431
乐东	19	14	3	2	0	79.577	11.262
临高	17	5	10	2	0	79.174	17.711

表 4(续)

市县	样品量	个数(<i>n</i>)				最大值 (/mg/kg)	平均值 (/mg/kg)
		<2.5 mg/kg	2.5~50.0 mg/kg	50.0~200.0 mg/kg	>200.0 mg/kg		
陵水	22	13	9	0	0	25.273	5.252
琼海	29	16	10	3	0	109.634	15.033
琼中	4	4	0	0	0	1.997	1.277
三亚	60	28	26	5	1	246.244	16.451
屯昌	8	7	1	0	0	12.058	2.423
万宁	35	10	18	7	0	75.593	25.444
文昌	38	15	15	8	0	197.676	25.617
五指山	6	4	1	1	0	50.288	12.278
洋浦	5	5	0	0	0	0.005	0.002

2.1.4 不同种类海水产品中检出组胺的总体情况

按照鱼、虾及其他海水产品及其制品统计海水产品中检出 HIS 的总体情况(见表 5), 鱼类中 HIS 检出的最大值为 279.394 mg/kg, 平均值为 24.416 mg/kg; 虾类中 HIS 检出最大值为 50.871 mg/kg, 平均值为 6.535 mg/kg; 其他海水产品及其制品中 HIS 检出最大值为 1.997 mg/kg, 平均值为 0.464 mg/kg。

经统计分析发现, 不同种类海水产品中 HIS 平均值由大到小为: 鱼类>虾类>其他海水产品及其制品。这可能是由于鱼类相比其他类海水产品更易腐败变质, 而 HIS 含量和鱼的新鲜程度有关, 鱼体不新鲜或腐败时, 鱼体污染的细菌增多, 产生 HIS 往往也较多。

2.2 海水产品中组胺膳食暴露风险评估

2.2.1 不同地区不同年龄组间海水产品中组胺的膳食暴露风险评估

HIS 是生物胺中毒性最大的物质, 欧盟、美国、澳大利亚等规定 HIS 每人每餐摄入量 ≤ 50 mg/kg, 欧洲食品安全局和世界卫生组织对发酵食品中 HIS 进行了风险评估, 认为健康成年人 HIS 的急性参考剂量为 50 mg/kg, 因此, 本研究以 50 mg/kg 为每日最大耐受摄入量 PMTDI 进行膳食暴露风险评估。采用风险商法^[26-28]从地域性分别评估海水产品中 HIS 的膳食暴露风险, 结果见表 6。海南 19 个市县儿童组摄入 HIS 的 EDI 为 0.00000~0.04225 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 青年组男性摄入 HIS 的 EDI 为 0.00000~0.05502 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹,

青年组女性的 EDI 为 0.00000~0.05405 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 老年组男性摄入 HIS 的 EDI 为 0.00000~0.06690 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 老年组女性的 EDI 为 0.00000~0.05566 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹; 儿童组的 HQ 为 0.00000~0.00084, 青年组的 HQ 为 0.00000~0.00110, 老年组的 HQ 为 0.00000~0.00134。

结果表明通过食用海水产品摄入的 HIS HQ 均小于 1, 对暴露人群无明显的健康风险。但需要注意的是, 保亭、万宁、文昌这 3 个市县的 HQ 值相对较高, 这可能与当地居民的饮食习惯有关, 同时, 因不同年龄组的体重及每日平均摄入量不同, 造成 EDI 及 HQ 均有所差异。因此, 为安全起见, 尤其是儿童食用海水产品时应更加注意, 建议吃新鲜的海水产品, 并不要长期食用某一特定类海水产品, 合理科学安排饮食结构。

2.2.2 不同种类海水产品中组胺的膳食暴露风险评估

按鱼类、虾类、其他海水产品及其制品对海南省居民摄入 HIS 进行膳食暴露评估, 将人群按性别及年龄分儿童组、青年组及老年组。结果见表 7, 儿童组食用不同种类海水产品摄入 HIS 的 EDI 为 0.00039~0.02059 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 青年组男性摄入 HIS 的 EDI 为 0.00051~0.02682 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 青年组女性的 EDI 为 0.00050~0.02634 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 老年组男性摄入 HIS 的 EDI 为 0.00062~0.03261 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹, 老年组女性的 EDI 为 0.00052~0.02713 mg · kg⁻¹ · bw⁻¹ · d⁻¹; 儿童的 HQ 为 0.00001~0.00041, 青年的 HQ 为 0.00001~0.00054, 老年人的 HQ 为 0.00001~0.00065。

表 5 不同种类海水产品中检出 HIS 的总体情况
Table 5 Overall situation of HIS detected in different types of seafoods

种类	样品量	个数(<i>n</i>)				最大值 (/mg/kg)	平均值 (/mg/kg)
		<2.5 mg/kg	2.5~50.0 mg/kg	50.0~200.0 mg/kg	>200.0 mg/kg		
鱼类	337	164	143	28	2	279.394	24.416
虾类	20	14	5	1	0	50.871	6.535
其他海水产品及其制品	30	30	0	0	0	1.997	0.464

表 6 不同地区不同人群对 HIS 的膳食摄入量风险评估
Table 6 Risk assessment of dietary exposure of HIS in different populations from different regions

地区 C (mg/kg)	儿童组						青年组						老年组					
	男童/男性		女童/女性		男性		女性		男性		女性		男性		女性			
	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ		
白沙	0.0005	0.0000	0.0006	0.0000	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000	0.0006	0.0000		
保亭	0.04225	0.00084	0.05502	0.00110	0.05405	0.00108	0.00110	0.00108	0.06690	0.00134	0.00134	0.00134	0.06690	0.00134	0.05566	0.00111		
昌江	0.00488	0.00010	0.00636	0.00013	0.00624	0.00012	0.00013	0.00012	0.00773	0.00015	0.00015	0.00015	0.00773	0.00015	0.00643	0.00013		
澄迈	0.00472	0.00009	0.00614	0.00012	0.00604	0.00012	0.00012	0.00012	0.00747	0.00015	0.00015	0.00015	0.00747	0.00015	0.00622	0.00012		
儋州	0.01363	0.00027	0.01775	0.00036	0.01744	0.00035	0.00036	0.00035	0.02159	0.00043	0.00043	0.00043	0.02159	0.00043	0.01796	0.00036		
定安	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.00001	0.00000	0.00001	0.00000		
东方	0.00134	0.00003	0.00175	0.00003	0.00172	0.00003	0.00003	0.00003	0.00212	0.00004	0.00004	0.00004	0.00212	0.00004	0.00177	0.00004		
海口	0.00036	0.00001	0.00047	0.00001	0.00047	0.00001	0.00001	0.00001	0.00058	0.00001	0.00001	0.00001	0.00058	0.00001	0.00048	0.00001		
乐东	0.00950	0.00019	0.01237	0.00025	0.01215	0.00024	0.00025	0.00024	0.01504	0.00030	0.00030	0.00030	0.01504	0.00030	0.01251	0.00025		
临高	0.01494	0.00030	0.01945	0.00039	0.01911	0.00038	0.00039	0.00038	0.02365	0.00047	0.00047	0.00047	0.02365	0.00047	0.01968	0.00039		
陵水	0.00443	0.00009	0.00577	0.00012	0.00567	0.00011	0.00012	0.00011	0.00701	0.00014	0.00014	0.00014	0.00701	0.00014	0.00584	0.00012		
琼海	0.01268	0.00025	0.01651	0.00033	0.01622	0.00032	0.00033	0.00032	0.02008	0.00040	0.00040	0.00040	0.02008	0.00040	0.01670	0.00033		
琼中	0.00108	0.00002	0.00140	0.00003	0.00138	0.00003	0.00003	0.00003	0.00171	0.00003	0.00003	0.00003	0.00171	0.00003	0.00142	0.00003		
三亚	0.01387	0.00028	0.01807	0.00036	0.01775	0.00036	0.00036	0.00036	0.02197	0.00044	0.00044	0.00044	0.02197	0.00044	0.01828	0.00037		
屯昌	0.00204	0.00004	0.00266	0.00005	0.00261	0.00005	0.00005	0.00005	0.00324	0.00006	0.00006	0.00006	0.00324	0.00006	0.00269	0.00005		
万宁	0.02146	0.00043	0.02794	0.00056	0.02745	0.00055	0.00056	0.00055	0.03398	0.00068	0.00068	0.00068	0.03398	0.00068	0.02827	0.00057		
文昌	0.02160	0.00043	0.02813	0.00056	0.02764	0.00055	0.00056	0.00055	0.03421	0.00068	0.00068	0.00068	0.03421	0.00068	0.02846	0.00057		
五指山	0.01035	0.00021	0.01348	0.00027	0.01325	0.00026	0.00027	0.00026	0.01640	0.00033	0.00033	0.00033	0.01640	0.00033	0.01364	0.00027		
洋浦	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		

表 7 不同人群对不同种类海产品中 HIS 的膳食暴露评估
Table 7 Risk assessment of dietary exposure of HIS in different types of seafoods in different populations

地区 C (mg/kg)	儿童组						青年组						老年组					
	男童/男性		女童/女性		男性		女性		男性		女性		男性		女性			
	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ	EDI (mg·kg ⁻¹ ·bw ⁻¹ ·d ⁻¹)	HQ		
鱼类	0.02059	0.00041	0.02682	0.00054	0.02634	0.00053	0.00054	0.00053	0.03261	0.00065	0.00065	0.00065	0.03261	0.00065	0.02713	0.00054		
虾类	0.00551	0.00011	0.00718	0.00014	0.00705	0.00014	0.00014	0.00014	0.00873	0.00017	0.00017	0.00017	0.00873	0.00017	0.00726	0.00015		
其他海水 产品及其 制品	0.00039	0.00001	0.00051	0.00001	0.00050	0.00001	0.00001	0.00001	0.00062	0.00001	0.00001	0.00001	0.00062	0.00001	0.00052	0.00001		

总体表明男性的暴露量要普遍高于女性的暴露量,老年人的暴露量均比青年组和儿童组低。通过食用不同种类的海水产品摄入的 HIS HQ 均小于 1,对人体健康威胁较小;不同种类海水产品中 HIS 的 HQ 由大到小均为:鱼类>虾类>其他海水产品及制品。郭新颖等^[29]采用点评估模型分析了 9 份新鲜马鲛鱼和 26 份马鲛鱼罐头样品在不同人群中的健康风险, HIS 的暴露水平为 $31.33\sim 135.25 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 食品安全指数为 0.0029~0.0126, 虽然食品安全风险在可控范围内,但 HIS 的健康风险阈值较高,值得关注。刘光明等^[30]调研了福建多家鱼类产品加工企业,发现企业对海洋中上层鱼类的产品在生产的原料、加工、成品等各环节存在的生物胺问题不够重视,需进一步完善分析方法以加强产品的生物胺监测,减少产品生物胺危害的风险。

3 结论与讨论

本研究采用 UPLC-MS/MS 对海南省 387 个海水产品中 14 种生物胺进行检测分析,发现检出含量较高的主要为 SPM、SPD、HIS、PUT、CAD,所有海水产品均检出 SPM、SPD,说明可能在海水产品中 SPM 和 SPD 是其组成胺类,检出 14 种生物胺含量最高的样本主要来自鱼类,因此,相关部门应重点关注鱼类中生物胺的检出情况,加大监管力度。

本研究通过对海南省不同市县、不同海水产品种类及不同年龄组和不同性别食用海水产品摄入 HIS 分层次进行膳食暴露风险评估。采用 HQ 进行评估,发现 HQ 均小于 1,对人体健康威胁较小。本评估结果具有一定局限性和不确定性。首先,本研究选取的海水产品样本未覆盖全种类,鱼类样品较多,而虾蟹等样本量较少,可能导致暴露评估数值存在偏差,不够具有代表性。其次,不同市县抽取的样品量不同,造成的评估结果也会有所差异。此外,人群食品海水产品具有不确定性,本研究未将可能产生生物胺的其他类别食品进行叠加分析,比如同时食用不新鲜的猪牛羊肉或畜禽肉、罐头制品、腌渍或发酵食品等,因此,评估数值有可能偏低。最后,本研究评估所用的使用海水产品为均值,同时,不同人群食用量及体重均采用平均值,未覆盖全年龄段,有可能部分人群一次性或长期摄入 HIS 含量较多的海水产品,评估结果各不相同,数值可能会很高。虽然本研究膳食暴露评估没有风险,评估结果也具有一定的不确定性,但部分海水产品 14 种生物胺总含量检出值较高,且有 2 批样品中 HIS 的检出值较高,因此仍需加强日常监管,指导居民科学合理的膳食,防患于未然。

参考文献

- [1] 倪秀梅, 方芳. 融合表达过氧化氢酶提高多铜氧化酶稳定性及降解生物胺能力[J]. 生物工程学报, 2021, 37(12): 4382-4394.
- [2] NI XM, FANG F. Fusion expression with catalase improves the stability of multicopper oxidase and its efficiency in degrading biogenic amines [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2021, 37(12): 4382-4394.
- [3] BARDÓCZ S, BARDÓC Z. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health [J]. Trends in Food Science and Technology, 1995, 6(10): 341-346.
- [4] 郑越男, 曹进, 孙珊珊, 等. 液相色谱-串联质谱法测定三文鱼中生物胺的不确定度分析[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(17): 189-194.
- [5] ZHENG YN, CAO J, SUN SS, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of biogenic amines in salmon by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(17): 189-194.
- [6] 戴莹, 宋海勇, 吴曦, 等. 肉制品中生物胺的形成、检测和控制研究进展[J]. 肉类研究, 2020, 34(11): 89-97.
- [7] DAI Y, SONG HY, WU X, *et al.* Recent progress in the formation, detection and control of biogenic amines in meat products [J]. Meat Research, 2020, 34(11): 89-97.
- [8] 杨姗姗, 王晓雯, 林翠苹. 水产品中生物胺的研究进展[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2021, 38(1): 65-73.
- [9] YANG SS, WANG XW, LIN CP. Research progress on biogenic amines in aquatic products [J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science Edition), 2021, 38(1): 65-73.
- [10] 张成强. 贮藏过程中太平洋褶柔鱼生物胺及挥发性成分的变化规律[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
- [11] ZHANG CQ. Changes of biogenic amines and volatile compounds in North Pacific Squid during storage [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [12] 张峰, 胡艳敏, 顾敏霞. 一起食用鲈鱼引起组胺中毒的调查[J]. 上海预防医学, 2015, 27(10): 639.
- [13] ZHANG F, HU YM, GU MX. Investigation of histamine poisoning caused by consuming saury together [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine 2015, 27(10): 639.
- [14] 刘士俊. 一起变质鳃鱼引起的组胺食物中毒事件调查[J]. 职业与健康, 2021, 37(11): 1556-1559.
- [15] LIU SJ. Investigation on a histamine food poisoning incident caused by deteriorated bonito [J]. Occup and Health, 2021, 37(11): 1556-1559.
- [16] LEHANE L, OLLEY J. Histamine fish poisoning revisited [J]. International Journal of Food Microbiology, 2000, 58: 1-37.
- [17] 王璐, 孙小杰, 耿岳, 等. 非衍生化-QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼肉中 9 种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 269-276.
- [18] WANG L, SUN XJ, GENG Y, *et al.* Rapid determination of 9 kinds of biogenic amines in fish by non-derivatization-QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 269-276.
- [19] 刘景, 任婧, 孙克杰. 食品中生物胺的安全性研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 322-326.
- [20] LIU J, REN J, SUN KJ. Safety of biogenic amines in foods [J]. Food Science, 2013, 34 (5): 322-326.
- [21] 邵宏宏, 周秀锦, 相兴伟, 等. 4 种海水产品冷藏期间挥发性盐基氮和生物胺含量变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(9): 2794-2801.
- [22] SHAO HH, ZHOU XJ, XIANG XW, *et al.* Changes in total volatile basic nitrogen and biogenic amines in 4 kinds of marine products during

- refrigerated storage [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(9): 2794–2801.
- [13] 赵庆志. 水产品中生物胺的变化规律及风险评估[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- ZHAO ZQ. Change rule and risk assessment of biogenic amines in aquatic products [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [14] 曾立威, 蔡翔宇, 吴玉杰, 等. 超高效液相色谱法同时快速测定多种动物源食品中9种生物胺的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 3(8): 968–974.
- ZENG LW, CAI XY, WU YJ, *et al.* Rapid and simultaneous determination of 9 kinds of biogenic amines in various animal-derived foodstuffs by ultra performance liquid chromatography [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2017, 3(8): 968–974.
- [15] 李赞. 食品采样及样品制备的基本要求分析[J]. *食品安全导刊*, 2019(12): 40.
- LI Y. Analysis of the basic requirements for food sampling and sample preparation [J]. *China Food Safety Magazine*, 2019(12): 40.
- [16] .DENG H, WU G, ZHOU LY, *et al.* Microbial contribution to 14 biogenic amines accumulation in refrigerated raw and deep-fried hairtails (*Trichiurus lepturus*) [J]. *Food Chemistry*, 2024, 443: 138509.
- [17] 王继耀. 水产品中氯芬新残留的检测技术建立及食用风险评估[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.
- WANG JY. Establishment of techniques for the detection of lufenuron residues in aquatic products and risk assessment of consumption [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2023.
- [18] 程良宇, 殷娇娇. 武汉市14种市售淡水鱼类中砷和汞的污染特征及膳食暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 17(15): 108–114.
- CHENG LY, YIN JJ. Pollution characteristics and dietary exposure risk assessment of arsenic and mercury in 14 kinds of freshwater fish sold in Wuhan [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 17(15): 108–114.
- [19] 葛晓鸣, 赵海英, 王如坤, 等. 市售进口冷冻深海水产品中二噁英和二噁英类多氯联苯的健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 17(15): 72–78.
- GE XM, ZHAO HY, WANG RK, *et al.* Health risk assessment of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in commercially available imported frozen deep-sea seafood products [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 17(15): 72–78.
- [20] 申慧婧, 王兴龙, 张弛, 等. 海鱼中海洋神经毒素污染特征及暴露风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 10(15): 174–182.
- SHEN HJ, WANG XL, ZHANG C, *et al.* Pollution characteristics and exposure risk assessment of marine neurotoxins in marine fish [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 10(15): 174–182.
- [21] TABOR CW, TABOR H. Polyamines in microorganisms [J]. *Microbiological Reviews*, 1985, 49(1): 81–99.
- [22] SHALABY AR. Significance of biogenic amines to food safety and human health [J]. *Meat Research*, 2005, 29(7): 675–690.
- [23] RUSSO P, SPANO G, ARENA MP, *et al.* Are consumers aware of the risks related to biogenic amines in food [Z]. 2010.
- [24] SILLA-SANTOS MH. Biogenic amines: their importance in foods [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 1996, 29(2-3): 213–231.
- [25] 罗娇依, 郑越男, 刘彤彤, 等. 柱前衍生超高效液相色谱-串联质谱法测定三文鱼中9种生物胺[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(17): 6909–6917.
- LUO JY, ZHENG YN, LIU TT, *et al.* Determination of 9 kinds of biogenic amines in salmon by precolumn derivatization-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(17): 6909–6917.
- [26] 张少斌. 上海市典型地表水和污水处理厂中抗组胺类药物的污染特性和生态风险评估[D]. 上海: 上海大学, 2020.
- ZHANG SB. Pollution characteristics and ecological risk assessment of antihistamines in surface river water and sewage treatment plants of Shanghai, China [D]. Shanghai: Shanghai University, 2020.
- [27] 段小丽, 聂静, 王宗爽, 等. 健康风险评估中人体暴露参数的国内外研究概况[J]. *环境与健康杂志*, 2009, 4(29): 370–373.
- DUAN XL, NIE J, WANG ZS, *et al.* Human exposure factors in health risk assessment [J]. *Chinese Research Academy of Environmental Sciences*, 2009, 4(29): 370–373.
- [28] 罗钦, 吴建衍, 潘葳. 3种养殖淡水鱼重金属含量测定及健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 18(11): 6568–6574.
- LUO Q, WU JY, PAN W. Determination of heavy metal content of 3 kinds of cultured freshwater fish and health risk assessment [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 18(11): 6568–6574.
- [29] 郭新颖, 戴志英, 陈峰, 等. 水产品及其罐头制品中组胺污染分析与健康风险[J]. *医学动物防制*, 2024, 9(40): 926–930.
- GUO XY, DAI ZY, CHEN F, *et al.* Analysis and health risk of histamine contamination in aquatic and canned products [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2024, 9(40): 926–930.
- [30] 刘光明, 梁一巍, 李传勇, 等. 海洋中上层鱼类产品中生物胺的调查与控制[J]. *中国食品学报*, 2019, 8(19): 1–12.
- LIU GM, LIANG YW, LI CY, *et al.* Investigation and control of biogenic amines in marine pelagic fishes products [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 8(19): 1–12.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)