

几种发酵食品生物胺含量检测与食用安全性分析

曾新安, 闫冰, 李筱晴, 汪浪红, 韩忠, 李坚*

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东省食品智能制造重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 生物胺是一类人体所需、具有生物活性的小分子含氮化合物, 过量摄入可造成人体出现不良反应。该研究利用高效液相色谱法对食用酱、泡菜、奶酪和腐乳等四类发酵食品进行生物胺含量检测与分析。结果表明食用酱中主要存在的生物胺种类为苯乙胺、腐胺、组胺和酪胺, 生物胺总含量范围在 331.40~624.42 mg/kg 之间; 某些腐乳产品中生物胺含量较高, 总含量可达 2 355.32 和 1 091.05 mg/kg。相比于食用酱和腐乳, 泡菜和奶酪中检测出的生物胺含量较低, 其中泡菜中生物胺含量最高的为酸豆角, 总生物胺为 126.65 mg/kg, 最低的为泡藕节, 总生物胺含量为 22.32 mg/kg。另外, 本研究还基于发酵食品食用特性、组胺和酪胺生物学毒理学性质, 结合食用场景和危害风险评估分析食用酱和腐乳而引起的生物胺食用安全性, 结果表明摄食这几种食品生物胺毒性危害风险较低, 食用安全性高。该文为消费者深入了解我国传统发酵食品的食用安全性提供了重要依据。

关键词: 发酵食品; 生物胺; 食用酱; 高效液相色谱法; 安全性评估

文章编号: 1673-9078(2024)07-236-243

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0939

Detection and Safety Analysis of Biogenic Amines in Several Fermented Foods

ZENG Xin'an, YAN Bing, LI Xiaoqing, WANG Langhong, HAN Zhong, LI Jian*

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Intelligent Food Manufacturing, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Biogenic amines are small molecules with many biological activities. These substances may cause adverse reactions in the human body by excessive ingestion. This study detected biogenic amines in fermented foods including edible paste, sauerkraut, cheese, and sufu using high-performance liquid chromatography (HPLC) and assessed their potential toxicity. Phenethylamine, humutamine, histamine, and tyramine were the main bioamines in edible paste, and the total contents of biogenic amines ranged from 331.40~624.42 mg/kg. Among sufu products, the bioamine content in a few samples was higher (up to 2 355.32 mg/kg and 1 091.05 mg/kg, respectively). The bioamine content in sauerkraut and cheese was lower compared with edible pastes and sufu. The highest bioamine content in sauerkraut was sour bean with 126.65 mg/kg and the lowest was pickled lotus root with 22.32 mg/kg. Finally, the safety of biogenic amines caused by edible paste, sauerkraut, cheese, and sufu was analyzed in combination with the consumption scenario and hazard risk assessment based on the edible characteristics of fermented food and the toxicological properties of histamine and tyramine. The toxicity risk of bioamines caused by ingesting these foods was low. This article presents a crucial basis for consumers to gain a comprehensive understanding of the food safety of traditional fermented foods in our country.

Key words: fermented food; biogenic amine; edible pastes; high-performance liquid chromatography; safety assessment

引文格式:

曾新安, 闫冰, 李筱晴, 等. 几种发酵食品生物胺含量检测与食用安全性分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 236-243.

ZENG Xin'an, YAN Bing, LI Xiaoqing, et al. Detection and safety analysis of biogenic amines in several fermented foods [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 236-243.

收稿日期: 2023-08-04

基金项目: 广东省科技创新战略专项资金项目 (2022B1212010015)

作者简介: 曾新安 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与绿色加工技术, E-mail: xazeng@scut.edu.cn

通讯作者: 李坚 (1992-), 男, 博士后, 讲师, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: li_jian@fosu.edu.cn

生物胺 (Biogenic Amines) 是一类具有生物活性的小分子含氮有机碱类化合物, 包括脂肪族类腐胺、尸胺、精胺、亚精胺, 芳香族类的色胺、 β -苯乙胺, 杂环类的组胺和色胺^[1,2]。研究表明, 低浓度的生物胺在促进人体生长代谢、调节神经活动、清除自由基等方面具有重要作用^[3]。然而, 当摄入高生物胺含量的食品, 导致机体积累生物胺浓度过高时, 可能会引起人体出现血压失调、心悸、头痛和呕吐等症状^[4-6]。因此, 食品中生物胺的含量是近些年人们普遍关注的食品安全性问题之一。

我国传统发酵食品历史悠久, 在周边国家如日本、朝鲜和越南等均有一定的影响力, 主要种类包括食用酱 (如豆酱)、豆豉、腐乳、泡菜等。近年来研究表明, 在食品发酵过程中, 蛋白质经微生物产生的蛋白酶水解成游离氨基酸, 游离氨基酸可进一步由微生物代谢催化脱去羧基而形成生物胺^[7,8], 例如刘宗科等^[9]发现我国市售的几种腐乳中存在的主要生物胺为酪胺、组胺、腐胺、色胺, 其平均含量分别为 73.7、43.7、38.5 和 27.7 mg/kg。Li 等^[10]发现不同发酵酱中生物胺的含量和种类差异很大, 认为其与制作工艺、加工环境等不同有关。目前, 我国及国外其他国家在水产品等食品方面针对组胺和酪胺制定了限量标准。然而, 在食用酱、泡菜、腐乳等发酵食品方面未有生物胺限量的相关规定, 且不同食品摄入量因食用习惯之间存在差异导致生物胺摄入水平不同, 不能直接使用现有水产食品中生物胺标准来进行评判。另外, 现有研究关于传统发酵食品中生物胺含量及其食用安全性的认识并不全面。因此, 对我国传统发酵食品中生物胺的膳食安全性进行分析显得尤为重要, 这有助于全面评估这类食品的安全性水平。

本研究基于 GB 5009.208-2016《食品中生物胺的测定》方法, 采用丹磺酰氯柱前衍生结合高效液相色谱法 (High-performance Liquid Chromatography, HPLC) 对我国传统发酵食品如食用酱、腐乳、泡菜和少数民族传统奶酪中的生物胺种类及水平进行分析检测。根据检测结果从不同食用场景及食用量、食用的短期风险和长期风险分析其食用安全性, 为消费者从生物胺的角度科学合理的认识我国传统发酵食品的食用安全性, 同时为完善发酵食品的标准法规提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

从国内市场采购了传统发酵食品, 品类包括食用酱 7 种、腐乳 6 种 (红白腐乳各 3 种)、泡菜 5 种、奶酪 3 种, 采购后样品置于 4 °C 冷藏, 并尽快进行分析。

组胺、酪胺、腐胺、尸胺、色胺和亚精胺盐酸盐标准品、1,7-二氨基庚烷内标标准品、乙腈 (色谱级) 和丹磺酰氯 (纯度 $\geq 98\%$) 购于上海麦克林生化科技有限公司; β -苯乙胺和精胺盐酸盐标准品购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 盐酸、丙酮等试剂为分析纯。

1.2 主要的仪器设备

Agilent 1260 型高效液相色谱仪配备 Agilent ZORBAX EclipseXDB-C18 (4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m) 色谱柱, 安捷伦科技 (德国) 有限公司; LC-DCY-24SYD 氮吹仪, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; 数显多功能混匀仪 VM-500Pro, 群安科学仪器 (浙江) 有限公司。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制和标准曲线的建立

参考 GB 5009.208-2016 中的方法, 用 0.1 mol/L HCl 溶液配制质量浓度为 1 000 mg/L 的生物胺标准储备溶液, 并进一步稀释和充分混匀, 配置成质量浓度为 1.0、2.5、5.0、10.0、15.0、25.0、50.0 mg/L 的生物胺标准系列溶液, 用于标准曲线的建立。

1.3.2 样品中生物胺的提取

参考朱天傲等^[11]的方法并加以修改, 将食用酱、腐乳等样品充分研磨后, 取 1.5 g 于 15.0 mL 离心管中, 加入 0.367 mol/L 三氯乙酸溶液 10.0 mL, 高速匀浆 2 min, 置于 30 °C 水浴锅中 30 min, 5 000 r/min 条件下离心 5 min, 移取上清液进行衍生反应。

1.3.3 生物胺衍生化

准确吸取 1.0 mL 样品 (食用酱、腐乳经处理后稀释 50 倍后进行衍生化、泡菜和奶酪提取生物胺后直接用原液) 或生物胺系列标准品溶液于 15.0 mL 塑料离心管中, 参考 GB 5009.208-2016 中

的方法,依次加入一定量的内标溶液,饱和碳酸氢钠、氢氧化钠溶液、衍生试剂进行生物胺衍生化,所获得的有机相于 40 °C 水浴进行氮吹,所获得物加入 1.0 mL 乙腈振荡混匀,用 0.22 μm 滤膜针头过滤器过滤用于液相色谱检测分析,具体步骤如图 1 所示。

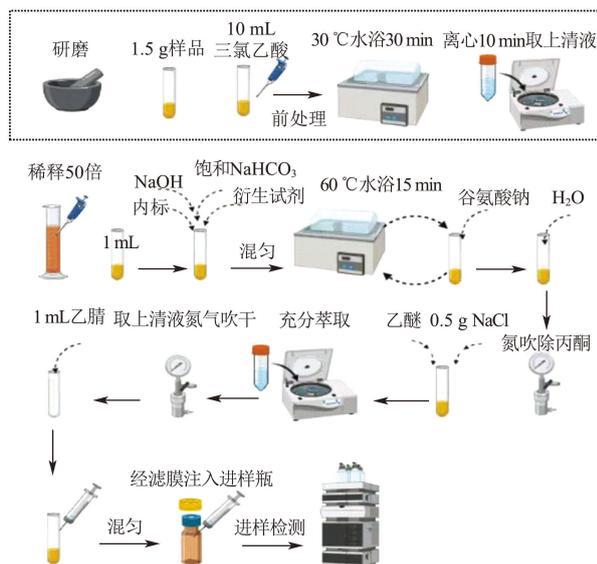


图 1 样品处理过程

Fig.1 Sample processing process

1.3.4 色谱条件及检测方法

本文中生物胺检测条件如下:紫外检测波长 254 nm,柱温为 35 °C,进样量 20 μL。

流动相 A:超纯水,流动相 B:乙腈,流速为 1.0 mL/min,梯度洗脱程序见表 1。

表 1 基于国标法修正的梯度洗脱程序

Table 1 The gradient elution program for dansyl chloride derivatization

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	65	35
10	8	92
17	25	75
20	40	60
25	65	35

1.4 膳食摄入风险评估

根据估计的短期摄入量 (Estimated Short-term Intake, E_{SI}) 和急性参考剂量 (Acute Reference Dose, A_{RD}), 计算急性危害指数 ($\alpha_{E/A}$)。当 $\alpha_{E/A} < 100\%$ 时, 表示该类食品中生物胺膳食摄入风险可以接受;

当 $\alpha_{E/A} > 100\%$ 时, 表示存在急性中毒风险。根据估计每日摄入量 (Estimated Daily Intake, E_{DI}) 和每日允许摄入量 (Acceptable Daily Intake, A_{DI}) 计算长期危害指数 (Hazard Quotient, 记为 H_Q), 即长期摄入健康风险 (Chronic/long-term Consumer Health Risk)。当 $H_Q \leq 100\%$ 时表示风险可以接受; 当 $H_Q > 100\%$ 时, 表示存在长期累积中毒风险。 $\alpha_{E/A}$ 和 H_Q 数值越大, 表明风险越大^[12,13]。由于某些食用酱和腐乳样品中组胺和酪胺较高, 为评估消费者每日摄入食用酱和腐乳生物胺的健康风险, 急性参考剂量 (A_{RD}) 和每日允许摄入量 (A_{DI}) 对照基准数值获取自欧盟安全局建议的组胺和酪胺摄入量^[14]。具体公式如下:

$$E_{SI} = C_{max} \times M_{in} / m \quad (1)$$

$$\alpha_{E/A} = E_{SI} / A_{RD} \times 100\% \quad (2)$$

$$E_{DI} = C_m \times M_{in} / m \quad (3)$$

$$H_Q = E_{DI} / A_{DI} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

E_{SI} ——估计的短期摄入量, mg/(kg·d);

M_{in} ——食品摄入量 (g/d), 人均食用酱与腐乳食用量按 10 g/d 计, 偏爱食用酱与腐乳食用量按 30 g/d 计;

m ——人体体质量, 按 60 kg 计;

$\alpha_{E/A}$ ——急性危害指数;

A_{RD} ——急性参考剂量 (按 60 kg 体质量, 组胺为 180 mg; 酪胺为 1 100 mg);

E_{DI} ——每日摄入量, mg/kg;

H_Q ——长期危害指数;

C_{max} ——最高残留水平, mg/kg;

C_m ——平均残留水平, mg/kg。

参考欧盟安全管理局推荐摄入量, 组胺建议每餐低于 50 mg, 酪胺每餐低于 600 mg; 毒理学实验表明: 一次性摄入 150 mg 组胺有轻微的头疼和脸红症状, 且十二指肠注射 120 mg 组胺健康人群无任何症状; 一次性摄入酪胺 600 mg 无任何症状^[14]。因此本研究中组胺的 ADI 值采用 120 mg/d, 酪胺的 ADI 值采用 600 mg/d (以 60 kg 计)。

1.5 数据统计与分析

所有产品购买最新生产日期, 平行取样并测定 3 次。使用 SPSS 22.0 进行数据统计分析及显著性差异分析 ($P < 0.05$), 实验数据采用平均值 ± 标准差的形式表示, 采用 Origin 8.0 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 生物胺色谱及方法验证

生物胺混标图谱如图 2a 显示, 从图 2a 中可以看出各生物胺充分分离, 且出峰时间很明确, 如色胺、 β -苯乙胺、腐胺和尸胺出峰时间分别为 10.788、11.703、11.974 和 12.358 min, 组胺、酪胺、亚精胺和精胺出峰时间分别为 12.747、14.519、15.196 和 16.29 min。图 2b~2d 为不同样品中主要生物胺的检测分离情况, 从图中可以看出, 样品中生物胺出峰不受杂质干扰、峰形对称、清晰度良好且无拖尾现象。因此本实验设置的高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 检测条件可以有效分离样品中生物胺。

将 1.0、2.5、5.0、10、15、25、50 mg/L 系列标准溶液衍生后经 HPLC 检测得到 8 种生物胺的线性回归方程, 如表 2 所示。8 种生物胺标品在 1~50.0 mg/L 线性范围内相关系数较高。在连续对 15、25、50 mg/L 混合标准品进样 6 次, 相对标准偏差 (Relative Standard Deviation, RSD) 在 0.31%~6.14% 之间。其中以信噪比 (S/N)>3 作为检出限的判断标准, 以信噪比 (S/N)>10 为定量限判断标准, 样品含量低于定量限标准不计算, 由表 2 可以看出, 尸胺的检测限 (LOD) 最高, 为 1.14 mg/L, 亚精胺最低, 为 0.35 mg/L。

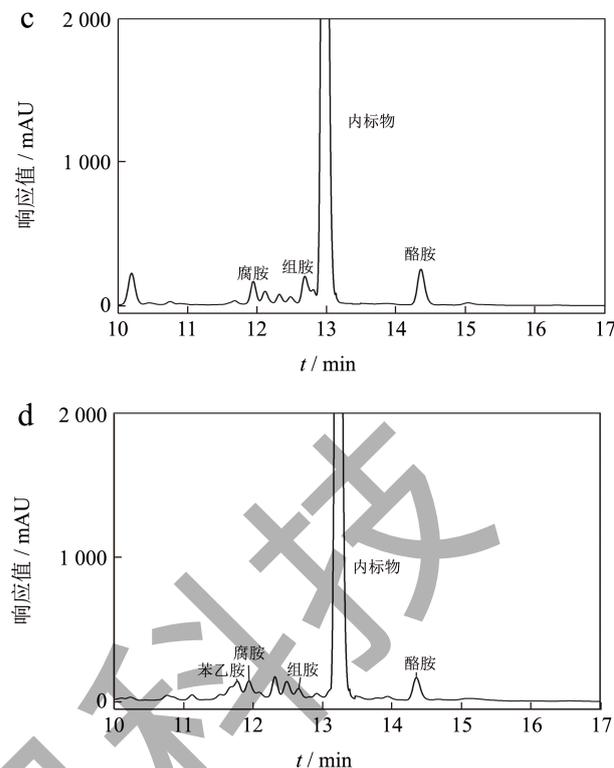
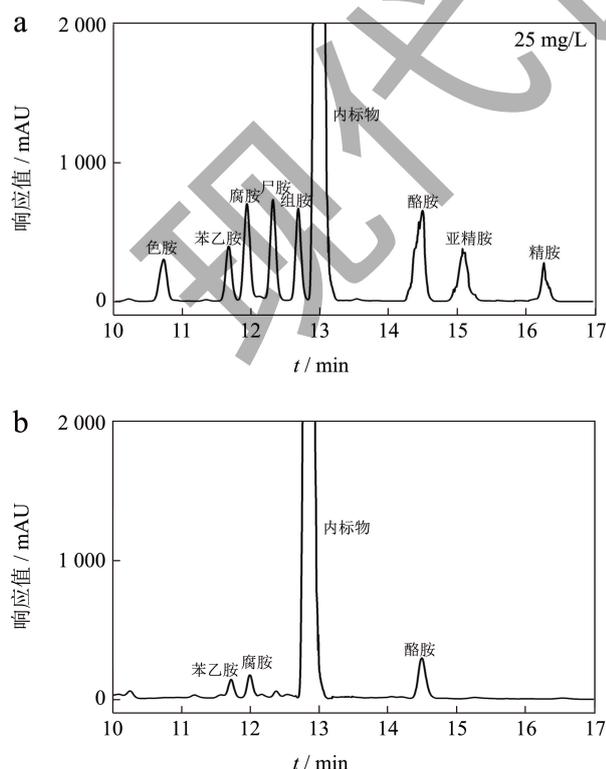


图 2 25 mg/L 生物胺标准溶液 (a) 与食用酱 (b)、泡菜 (c)、腐乳 (d) 中生物胺检测色谱图

Fig.2 Chromatogram of bioamine detection in 25 mg/L bioamine standard solution (a), edible paste (b), Sauerkraut (c) and Sufu (d)

表 2 各种生物胺的回归方程、检出限和定量限

Table 2 Regression equation, detection and quantitative limit for the determination of biogenic amines

生物胺	回归方程	相关系数 R^2	检测限 / (mg/L)	定量限 / (mg/L)
色胺	$y=94.49x-18.09$	$R^2=0.9991$	0.77	2.56
β -苯乙胺	$y=97.69x-31.36$	$R^2=0.9993$	0.96	3.19
腐胺	$y=170.09x+59.89$	$R^2=0.9990$	0.97	3.24
尸胺	$y=167.91x+9.47$	$R^2=0.9994$	1.14	3.81
组胺	$y=150.61x-20.19$	$R^2=0.9993$	1.11	3.70
酪胺	$y=202.33x+53.02$	$R^2=0.9994$	0.65	2.17
亚精胺	$y=152.81x+2.179$	$R^2=0.9986$	0.35	1.16
精胺	$y=64.06x-257.73$	$R^2=0.9977$	0.52	1.72

2.2 发酵食品中生物胺含量与种类分析

如表 3 所示, 几种泡菜中的生物胺含量较低, 其中酸豆角的总生物胺的含量为 126.65 mg/kg, 泡生姜的总生物胺含量为 45.39 mg/kg, 酸菜和泡藕节的总生物胺含量分别为 180.82 mg/kg 和 22.32 mg/kg。其中腐胺、组胺和酪胺为主要种类, 含量范围分别

为 1.70~31.75、1.51~52.77 和 9.01~59.23 mg/kg。瞿凤梅等^[15]之前针对川渝市售泡菜进行了生物胺检测,结果与本研究类似,并且推断泡菜中生物胺的低含量可能主要与植物原料中的低蛋白质含量有关。

奶酪制作过程涉及微生物发酵,因其潜在的生物胺食用风险也是人们广泛关注的问题之一。如表 3 所示,本研究中 3 种奶酪产品中检测到的生物胺含量非常低,且生物胺总含量不超过 10 mg/kg,其中相对毒性较强的组胺未被检出。于华宁等^[16]发现进口 Camembert 六种干酪中生物胺的含量均非常低,只检测到 3 种生物胺,且组胺和酪胺均未检出。然而, Valsamaki 等^[17]发现成熟奶酪中的生物胺主要为酪胺与腐胺,成熟 60 d 总生物胺含量为 330 mg/kg,120 d 后总胺含量可为 617 mg/kg。由此可以推断,不同品牌奶酪的生物胺含量可能因成熟度、发酵工艺等原因而存在显著性差异。

腐乳是我国传统发酵豆制品,具有“东方奶酪”之美称^[18]。6 种腐乳的生物胺含量如表 3 所示,

总生物胺含量在 304.79~2355.32 mg/kg 之间,其中腐乳 1 的总生物胺含量最高(2 355.32 mg/kg),腐乳 2 和 3 总生物胺的含量分别为 1 091.05 mg/kg 和 1 053.72 mg/kg。这 3 种腐乳的结果与谭悦等的研究相符^[19],其研究发现市场上散装和包装腐乳的生物胺总含量在 781.05~3 617.65 mg/kg,且酪胺和组胺的含量分别可高达 606.38 mg/kg 和 512.90 mg/kg,2-苯乙胺的含量达到 492.08 mg/kg,腐胺含量为 1 964.66 mg/kg。本研究中腐乳 4-6 生物胺总含量相对较低,分别为 508.05、304.79 和 531.68 mg/kg,与刘宗科等^[9]报道的结果具有一定的相似性。6 种腐乳中组胺与酪胺的含量范围分别在 16.77~194.57 和 147.26~399.25 mg/kg,其中组胺在腐乳 1 和 5 含量低于 50 mg/kg,在腐乳 2、3 和 6 中均大于 100 mg/kg;以上结果表明不同品牌的腐乳之间生物胺的含量差异较大,可能与生产原辅料、菌种种类、发酵条件和加工环境等条件有关^[20,21]。

表 3 不同发酵食品中生物胺含量

Table 3 Biogenic amines in different fermented foods (mg/kg) (n=3)

产品名称	色胺	苯乙胺	腐胺	尸胺	组胺	酪胺	亚精胺	总胺/(mg/kg)
酸豆角	0	0	25.66 ± 1.52	0	41.33 ± 2.52	34.60 ± 2.11	25.06 ± 2.08	126.65
泡生姜	2.48 ± 0.31	ND	9.95 ± 0.87	16.64 ± 1.34	4.01 ± 0.35	12.31 ± 0.93	0	45.39
酸菜	10.96 ± 0.39	15.25 ± 1.24	31.75 ± 2.50	10.86 ± 0.64	52.77 ± 3.10	59.23 ± 3.54	0	180.82
泡藕节	5.06 ± 0.41	5.04 ± 0.43	1.70 ± 0.08	0	1.51 ± 0.23	9.01 ± 0.58	0	22.32
干酪	2.34 ± 0.15	2.61 ± 0.26	0	0	0	0	0	4.96
干奶豆腐	3.26 ± 0.31	0	1.68 ± 0.15	2.0 ± 0.36	0	1.91 ± 0.22	0	8.85
奶豆腐	3.30 ± 0.30	0	1.56 ± 0.29	0	0	2.61 ± 0.21	0	7.48
腐乳-1	0	1 157.97 ± 92.88	909.74 ± 73.94	16.12 ± 0.97	16.77 ± 1.31	254.72 ± 15.30	0	2 355.32
腐乳-2	158.61 ± 9.51	98.61 ± 5.93	314.89 ± 18.83	7.34 ± 0.42	112.34 ± 6.74	399.25 ± 24.72	0	1 091.05
腐乳-3	61.07 ± 0.69	117.11 ± 9.23	548.90 ± 21.43	0	120.14 ± 6.32	206.51 ± 10.44	0	1 053.72
腐乳-4	20.24 ± 3.12	89.95 ± 2.44	149.42 ± 4.43	29.98 ± 2.31	71.22 ± 5.32	147.26 ± 11.65	0	508.05
腐乳-5	5.40 ± 1.30	50.83 ± 3.09	16.22 ± 1.47	7.70 ± 1.04	29.68 ± 2.12	194.99 ± 5.43	0	304.79
腐乳-6	13.01 ± 2.58	31.32 ± 2.39	107.37 ± 7.02	0	194.57 ± 11.14	185.41 ± 10.03	0	531.68
食用酱-1	26.22 ± 4.20	82.78 ± 3.50	0	0	0	243.75 ± 14.77	0	352.74
食用酱-2	21.37 ± 3.20	138.52 ± 24.94	83.18 ± 7.49	0	0	253.27 ± 15.14	0	496.34
食用酱-3	24.09 ± 1.99	111.04 ± 5.87	60.36 ± 3.41	0	25.28 ± 2.15	89.85 ± 6.90	28.92 ± 6.24	339.53
食用酱-4	0	212.16 ± 6.12	220.03 ± 2.25	0	77.42 ± 0.53	114.83 ± 1.90	0	624.42
食用酱-5	42.73 ± 3.05	163.87 ± 17.32	0	0	27.84 ± 1.72	77.12 ± 3.79	27.30 ± 2.56	338.86
食用酱-6	0	101.49 ± 3.31	227.20 ± 15.26	0	22.96 ± 2.45	45.35 ± 6.11	0	397.0
食用酱-7	45.81 ± 3.12	78.98 ± 5.05	81.64 ± 5.56	0	27.97 ± 2.40	97.0 ± 5.45	0	331.40

注:所有样品中精胺未被检出。

表 4 通过食用发酵食品摄入组胺与酪胺的短期和长期风险

Table 4 Short-and long-term risks of histamine and tyramine ingestion through edible fermented food (mg/kg)

产品序号	生物胺	短期风险				长期风险			
		ESI/(mg/60 kg·d)	α E/A/%	EDI/(mg/60 kg·d)	HQ/%	ESI/(mg/60 kg·d)	α E/A/%	EDI/(mg/60 kg·d)	HQ/%
食用酱	组胺	1.30	3.90	0.72	2.17	0.33	0.99	0.28	0.83
	酪胺	4.11	12.33	0.37	1.12	1.34	4.02	0.22	0.67
腐乳	组胺	5.79	17.37	3.21	9.63	0.96	2.88	0.80	2.40
	酪胺	4.47	13.41	0.43	1.29	2.29	6.87	0.38	1.15

注：成年人每天消费的食用酱和腐乳按 10 g 和 30 g 两个水平计，成年人的体质量按 60 kg 计。 A_{RD} 为急性参考剂量（按 60 kg 体重，组胺为 180 mg；酪胺为 1100 mg^[14]）； A_{DI} 为每日允许摄入量按 60 kg 体质量，根据欧盟食品安全局毒理学数据：一次性摄入 150 mg 组胺有轻微的头疼和脸红症状，且十二指肠注射 120 mg 组胺健康人群无任何症状；一次性摄入酪胺 600 mg 无任何症状，因此组胺与酪胺的 ADI 分别采用为 120 mg/d 和 600 mg/d^[14]。结合本研究和文献报道值，食用酱中组胺与酪胺的最大残留量分别为 129.88 mg/kg 和 411.04 mg/kg^[10]，平均残留量为 33.41 mg/kg 和 134.11 mg/kg；腐乳中组胺与酪胺的最大残留量分别为 579.0 mg/kg 和 447.21 mg/kg^[19]，平均残留量为 95.86 和 229.17 mg/kg。

本研究还对 7 种食用酱的生物胺进行了检测，结果如表 3 所示，可以看出生物胺总含量范围处于 331.40~624.42 mg/kg 之间，均低于 1 000 mg/kg，其中所有食用酱中均检测出苯乙胺和酪胺，其含量分布范围分别为 78.98~227.20 和 45.35~253.27 mg/kg；值得注意的是，7 种食用酱中的组胺含量相对较低，其中食用酱 1 和 2 中并未检测出组胺，食用酱 3~7 中组胺的含量处于 22.96~77.42 mg/kg。另外，从表 3 中可以看出，7 种食用酱生物胺的组成和含量存在一定的差异。例如食用酱 1、2、3、5 和 7 均检测到一定量的色胺（<50 mg/kg），而食用酱 4 和 6 则未检出。食用酱 2、3、4、6 和 7 还检测出一定含量的腐胺（含量范围 60.36~227.20 mg/kg）。以上结果表明食用酱原料和工艺等因素可能是影响产品中的生物胺含量的主要原因^[22,23]。本研究检测结果与之前的报道具有一定的相似性，如 Li 等^[10]研究发现黄豆酱主要生物胺为苯乙胺、腐胺、组胺和酪胺，总生物胺分布范围为 160.69~807.84 mg/kg；郝宇等^[24]采用高效液相色谱法测定了东北大酱中生物胺的含量及组成，结果表明 6 种东北大酱中生物胺总含量范围为 25.41~444.93 mg/kg，且对人体危害相对较大的组胺和酪胺含量分别在 1.67~68.98 和 0~50.32 mg/kg 之间。韩国大酱中生物胺总量为 301.10~1 863.2 mg/kg，韩国辣酱的生物胺总量在 36.6~243.5 mg/kg 之间^[25]。综合本研究中各种发酵食品的检测结果显示，泡菜类和奶酪类生物胺的含量相对较低，食用酱的生物胺含量可能处于中等水平，某些品类的腐乳中生物胺的含量相对较高。

2.3 食用酱与腐乳膳食摄入风险评估

在几种生物胺中，组胺和酪胺相比其他种类生物胺毒性较高。因此，本研究以组胺和酪胺为代表，对食用酱和腐乳进行生物胺的膳食摄入风险评估。由于这两类产品的高含盐量，按照成人平均体质量 60 kg，推荐消费量为 10 g/d^[26]；另外考虑到某些人群对发酵食品的喜好（如喜食酱类食品），以 30 g/d 的摄入量评估此类人群的摄入风险。结合组胺和酪胺在本研究和之前研究报道^[10,19]中的平均值和最大残留值进行短期膳食摄入和长期风险评估，具体结果见表 4。食用酱和腐乳中组胺的短期危害指数 $\alpha_{E/A}$ 和长期危害指数 H_Q 远低于 100%。例如在偏爱水平上（30 g/d），食用酱和腐乳中组胺的短期危害指数 $\alpha_{E/A}$ 和长期危害指数 H_Q 分别为 2.17% 和 9.63%，0.83% 和 2.40%，酪胺的 $\alpha_{E/A}$ 和 H_Q 分别为 1.12% 和 1.29%，0.67% 和 1.15%，均远低于 100%，表明日常摄食食用酱与腐乳无显著急性摄入和慢性摄入风险。

3 讨论

生物胺是天然存在于人体、动植物体内，参与细胞生长、机体发育等生物过程的一种物质，其过量摄入可能会引起一定的食用风险。在健康人群中，膳食中的生物胺可被胺氧化酶迅速分解，仅在过量摄入含生物胺、尤其是组胺与酪胺较高的食物，或者遗传有易感性、胃肠道疾病，或是服用胺氧化酶抑制剂药物等特殊情况下，才易因胺氧化酶活性不足而引起生物胺急性中毒^[14]。其中组胺中毒的症状涉及对血管和平滑肌的影响，包括头痛、支气管

痉挛、心动过速、早搏、低血压、水肿（眼睑）、荨麻疹、瘙痒、潮红和哮喘^[27]；酪胺、苯乙胺和色胺急性毒性主要为导致血管收缩作用引起高血压，但也可能伴随其他症状如头痛、出汗、呕吐等^[28]。

在食品生物胺的安全方面上，考虑生物胺天然存在人体内，仅因高摄入量而引起负面反应，脱离其摄入剂量谈论毒性、或片面地强调毒性并不科学，且易引起广大消费者的恐慌。因此，有学者建议把生物胺总量超过 1 000 mg/kg 作为衡量食品安全的重要指标，且认为食品中的组胺和酪胺分别超过 100 mg/kg 会造成人体中毒^[29,30]。然而，不同种类的食品，其蛋白质含量、生产工艺、食用量和特性有较大差异（比如水产类和调味品类）。例如在市售腌制鱼当中，组胺和酪胺最高含量分别可高达 2 552.23 mg/kg 和 365.14 mg/kg，检测的 22 份腌制鱼的平均含量分别为 337.30 mg/kg 和 51.04 mg/kg^[31]，中式发酵香肠组胺和酪胺的平均含量也可高达 196.06 mg/kg 和 164.67 mg/kg^[32]。因此，以统一的标准来衡量食品中生物胺的安全性将导致结果的偏差。综上所述，为了充分评价某食品中生物胺的安全性并制定限量标准，较为科学的方法是结合每种食品的特性、摄入量和危害性来综合评估其食用风险。比如，欧美等国家在水产品方面，针对组胺和酪胺制定了限量标准，可能与其食用量较大的特点有关。对于水产类食品，美国规定水产品中组胺含量不得超过 50 mg/kg^[33]；欧盟规定鱼类中的组胺含量不得超过 100 mg/kg，酪胺含量不得超过 100~800 mg/kg^[14]；我国在水产品方面规定高组胺鱼类中组胺含量不得超过 400 mg/kg，其它海产鱼类中不得超过 200 mg/kg^[34]。

目前，国内外对于食用酱、泡菜、腐乳和奶酪等传统发酵食品均未制定生物胺的限量标准。然而，食用酱、腐乳、泡菜和干酪等类别为调味食品或佐餐，食用量相对正餐食物、饮料等更低，不能直接遵从或者参考国内外现有关于水产中生物胺的限量标准，需要根据现有资料关于生物胺的毒理学性质，结合食用场景及其食用量分析其食用安全性；另外还可以结合我国居民对食用酱、腐乳、泡菜和干酪的食用习惯，对其进行短期风险和长期风险分析：

(1) 从烹调用角度食用酱和腐乳主要作为鲜味和咸味剂使用（人均 < 10 g/d），用料很低，因此摄入的组胺、酪胺等生物胺引起的毒性危害风险较低；泡菜和奶酪食用量相对较高但其生物胺含量较低，引起的风险同样较低。

(2) 食用酱作为拌饭酱或拌面酱等食用，食用量相对较大。分别以酪胺和组胺含量较高的食用酱 2 和 4 为例，其组胺含量为 77.42 mg/kg，酪胺含量为 253.27 mg/kg，一次性摄入该食用酱 645.82 g 才会达到欧盟食品安全局建议的组胺安全摄入量（50 mg）；摄入超过 2.37 kg 才接近酪胺的安全摄入量（600 mg）。由于普遍含盐量较高，食用酱的一次摄入量大概在 10~30 g 左右，腐乳不超过 10 g，触及欧盟食品安全局建议的每人每餐摄入组胺 < 50 mg，酪胺 < 600 mg 的状况几乎很难出现。另外，根据欧盟食品安全局的报道显示^[14]，健康人群小幅度超过上述摄入量后，以无症状或轻症为主。比如，健康人群志愿者通过直接注射 120 mg 的组胺（注射部位：十二指肠），均未出现任何症状；食用鲭鱼量（含 300 mg 的组胺）后才出现轻微的头痛和面部潮红的症状。健康人群在一餐中摄入酪胺的量达到 600~2 000 mg 才会出现轻微血压波动等不良反应。因此，可推测欧盟食品安全局上述标准是有一定预留量的建议值，健康人群对组胺和酪胺的耐受量一般远高于 50 和 600 mg；另外，一般情况下，生物胺急性中毒的症状一般在食用生物胺后的 30 min 至几小时内出现，在几小时内消失，通常在 24 h 内完全恢复。上述证据表明，健康人群偶尔大量食用，也不会引起严重的负面症状。但值得注意的是，某些腐乳中检测到较高浓度的苯乙胺和腐胺，其安全性值得进一步研究。

(3) 基于欧盟食品安全局推荐的组胺与酪胺的摄入量进行膳食摄入风险评估，其结果表明摄入食用酱和腐乳而引起的组胺与酪胺的无显著急性摄入和慢性摄入风险。

4 结论

本研究表明不同的发酵食品之间生物胺的含量和组成存在差异。泡菜中生物胺的含量较低，主要生物胺种类为腐胺、组胺和酪胺，含量范围分别为 1.70~31.75、1.51~52.77 和 9.01~59.23 mg/kg。3 种奶酪产品中生物胺总含量不超过 10 mg/kg。某些腐乳中生物胺含量相对较高，总生物胺含量可达 2 355.32 mg/kg 和 1 091.05 mg/kg。相比于腐乳，几种食用酱的生物胺含量处于中等水平，其生物胺总含量范围在 331.40~624.42 mg/kg 之间，均低于 1 000 mg/kg。结合本研究的检测结果、产品食用特性、生物胺的毒理学性质和危害风险评估分析表

明,食用酱、泡菜、奶酪和腐乳等传统发酵食品引起生物胺中毒的风险较低。

参考文献

- [1] JAGUEY-HERNANDEZ Y, AGUILAR-ARTEAGA K, OJEDA-RAMIREZ D, et al. Biogenic amines levels in food processing: Efforts for their control in foodstuffs [J]. *Food Research International*, 2021, 144: 110341-110350.
- [2] MAH J H, PARK Y K, JIN Y H, et al. Bacterial production and control of biogenic amines in Asian fermented soybean foods [J]. *Foods*, 2019, 8(2): 85-97.
- [3] AHANGARI H, KURBANOGULU S, EHSANI A, et al. Latest trends for biogenic amines detection in foods: Enzymatic biosensors and nanozymes applications [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 112: 75-87.
- [4] DURAK-DADOS A, MICHALSKI M, OSEK J. Histamine and other biogenic amines in food [J]. *Journal of Veterinary Research*, 2020, 64(2): 281-288.
- [5] BULUT M, SEZER Y Ç, CEYLAN M M, et al. Hydrogen-rich water can reduce the formation of biogenic amines in butter [J]. *Food Chemistry*, 2022, 384: 132613-132625.
- [6] DABADÉ D S, JACXSENS L, MICLOTTE L, et al. Survey of multiple biogenic amines and correlation to microbiological quality and free amino acids in foods [J]. *Food Control*, 2021, 120: 107497-107511.
- [7] 王光强,俞剑燊,胡健,等.食品中生物胺的研究进展[J].*食品科学*,2016,37(1):269-278.
- [8] ZHOU K, ZHANG X, HUANG G D, et al. Formation of biogenic amines in soy sauce and reduction via simple phytochemical addition [J]. *LWT*, 2023, 176: 114542-114551.
- [9] 刘宗科,邹鹏,李浩浩,等.我国市售不同类型及品牌腐乳中生物胺含量的分析与比较[J].*中国酿造*,2022, 41(5):113-117.
- [10] LI J, GUAN R, WEI X, et al. Detection of ten biogenic amines in Chinese commercial soybean paste by HPLC [J]. *International Journal of Food Properties*, 2018, 21(1): 1344-1350.
- [11] 朱天傲,刘春风,王金晶,等.国产酱类产品中的生物胺[J].*食品与发酵工业*,2017,43(10):225-232.
- [12] 张兴政,李欣宇,程云清,等.榛子中的杀虫剂残留GC-MS检测与膳食风险评估[J].*南京林业大学学报(自然科学版)*,2021,45(2):213-220.
- [13] 孟繁磊,范宏,谭莉,等.吉林省玉米真菌毒素污染状况及其膳食风险评估研究[J].*玉米科学*,2021,29(5):88-94.
- [14] EFSA PANEL ON BIOLOGICAL HAZARDS (BIOHAZ). Scientific opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods [J]. *Efsa Journal*, 2011, 9(10): 2393-2405.
- [15] 瞿凤梅,丁晓雯,王瑜.市售泡菜中生物胺含量的比较分析[J].*食品工业科技*,2014,35(21):316-323.
- [16] 于华宁,吴申懋,杭锋,等.市售进口Camembert干酪的蛋白质水解程度和生物胺水平对比研究[J].*乳业科学与技术*, 2017,40(6):1-6.
- [17] VALSAMAKI K, MICHAELIDOU A, POLYCHRONIADOU A. Biogenic amine production in Feta cheese [J]. *Food Chemistry*, 2000, 71(2): 259-266.
- [18] 张任虎,周崇禅,吴茜,等.不同香型白酒酿造腐乳风味对比研究[J].*食品与发酵工业*,2023,49(6):210-214.
- [19] 谭悦,阚建全,陈光静,等.发酵豆制品潜在风险因子分析[J].*中国食品学报*,2020,20(3):233-243.
- [20] HUM, DONG J, TAN G, et al. Metagenomic insights into the bacteria responsible for producing biogenic amines in sufu [J]. *Food Microbiology*, 2021, 98: 103762.
- [21] LIANG J, LI D, SHI R, et al. Effects of microbial community succession on volatile profiles and biogenic amine during sufu fermentation [J]. *LWT*, 2019, 114: 108379.
- [22] HAO Y, SUN B. Analysis of bacterial diversity and biogenic amines content during fermentation of farmhouse sauce from Northeast China [J]. *Food Control*, 2020, 108: 106861-106872.
- [23] FONG F L Y, EL-NEZAMI H, SZE E T P. Biogenic amines—Precursors of carcinogens in traditional Chinese fermented food [J]. *NFS Journal*, 2021, 23: 52-57.
- [24] 郝宇,孙波,张宇,等.高效液相色谱法测定东北农家酱中的5种生物胺[J].*食品科学*,2019,40(16):343-349.
- [25] KIM K H, CHUN B H, KIM J, et al. Identification of biogenic amine-producing microbes during fermentation of ganjang, a Korean traditional soy sauce, through metagenomic and metatranscriptomic analyses [J]. *Food Control*, 2021, 121: 107681-107690.
- [26] 李世聪,闻剑,邓小玲,等.广东省城市居民食物和营养素摄入现状及变化趋势[J].*中国公共卫生*,2014,30(9): 1109-1112.
- [27] RUIZ-CAPILLAS C, Herrero A M. Impact of biogenic amines on food quality and safety [J]. *Foods*, 2019, 8(2): 62-75.
- [28] DOEUN D, Davaatseren M, Chung M S. Biogenic amines in foods [J]. *Food Science and Biotechnology*, 2017, 26: 1463-1474.
- [29] 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*,2019,19(8):1-12.
- [30] PRESTER L. Biogenic amines in fish, fish products and shellfish a review [J]. *Food Additives & Contaminants*, 2011, 28 (11): 1547-1560
- [31] 乔娜.环境因素对腌制鱼生物胺形成的影响作用研究[D].广州:广东工业大学,2020.
- [32] SUN X, ZHOU K, GONG Y, et al. Determination of biogenic amines in Sichuan-style spontaneously fermented sausages [J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 9: 2299-2307.
- [33] Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization (FAO/WHO). Public health Risks of Histamine and other Biogenic Amines from Fish and Fishery Products [R]. Joint FAO/WHO Expert Meeting Report, FAO/WHO: Rome, Italy, 2013, 1-138.
- [34] GB 2733-2015,食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品[S].