

# 河北省市售贝类中脂溶性毒素的调查研究

杨辉<sup>1</sup>, 刘斌<sup>1</sup>, 赵慧琴<sup>1</sup>, 王浩然<sup>1</sup>, 秦伟<sup>1</sup>, 常凤启<sup>2\*</sup>

(1. 秦皇岛市疾病预防控制中心, 秦皇岛 066000; 2. 河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021)

**摘要:** **目的** 调查河北省市售贝类中脂溶性贝类毒素的污染状况。**方法** 在2018年8月—2020年4月间, 对河北省市售7大类贝类样品进行采集, 共354份, 采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)进行脂溶性贝类毒素的检测。**结果** 354份样品中, 阳性样品17份, 检出率为4.8%, 检出含量较低, 检出品种有毛蚶、贻贝、扇贝、牡蛎, 毒素组分有虾夷扇贝毒素(yessotoxin, YTX)、同源虾夷扇贝毒素(homo-YTX)、大田软海绵酸(okadaic acid, OA)、鳍藻毒素(dinophysistoxins, DTXs)(DTX1、DTX2)、蛤毒素2(pectenotoxin-2, PTX2)。**结论** 河北省市售贝类中脂溶性贝类毒素暴露风险很低。

**关键词:** 脂溶性贝类毒素; 贝类; 河北

## Investigation on lipophilic shellfish poison in seafood sold of Hebei province

YANG Hui<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>1</sup>, ZHAO Hui-Qin<sup>1</sup>, WANG Hao-Ran<sup>1</sup>, QIN Wei<sup>1</sup>, CHANG Feng-Qi<sup>2\*</sup>

(1. Qinhuangdao Center for Disease Control and Prevention, Qinhuangdao 066000, China;  
2. Hebei Province Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate the pollution status of lipophilic shellfish poison in commercial shellfish of Hebei province. **Methods** From August 2018 to April 2020, 354 samples of 7 species of shellfish in seafood sold of Hebei province were collected. The detection of lipophilic shellfish poison was detected by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** Among 354 samples, 17 samples were positive. The detection rate was 4.8%, and the detection content was low. The detected species were scapharca subcrenata, mussel, scallop, oyster, and toxin components were yessotoxin (YTX), homo-YTX, okadaic acid (OA), dinophysistoxins (DTX1, DTX2), pectenotoxin-2 (PTX2). **Conclusion** There is a low exposure risk of lipophilic shellfish poison in commercial bivalves of Hebei province.

**KEY WORDS:** lipophilic shellfish poison; shellfish; Hebei

## 0 引言

脂溶性贝类毒素(lipophilic shellfish poison)是海洋生物毒素的一大类, 不易溶于水, 热稳定性极高, 被贝类滤食后其在贝类体内性质非常稳定, 一般烹调加热不能被破坏, 人体摄食后会腹泻、恶心、呕吐, 危害消化系统、心

血管系统、神经系统等<sup>[1-4]</sup>。按其化学结构可分为6类, 其中检出率较高的是聚醚类毒素-大田软海绵酸(okadaic acid, OA)及其衍生物鳍藻毒素(dinophysistoxins, DTXs)、大环聚醚内酯毒素-蛤毒素(pectenotoxins, PTXs)、融合聚醚毒素-虾夷扇贝毒素(yessotoxins, YTXs)3类<sup>[5]</sup>。脂溶性贝类毒素污染广泛存在于世界各大海域, 国内外均有报道<sup>[6-9]</sup>。近年

\*通信作者: 常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: hbweisheng2@163.com

\*Corresponding author: CHANG Feng-Qi, Chief Technician, Hebei Province Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbweisheng2@163.com

来,国内贝类中毒事件也逐渐增多<sup>[10-12]</sup>。河北省地处渤海湾,赤潮污染频繁发生<sup>[13]</sup>,对贝类毒素的监测,保证贝类食用安全是十分必要的。为了解河北省市售贝类中(脂溶性贝类毒素)的污染状况,本研究对2018年8月—2020年4月间的河北省市售贝类脂溶性贝类毒素的污染状况进行调查,以期对贝类食品的安全性评价提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

2018年8月至2020年4月间,采集河北省11个地级市(包括石家庄、唐山、邢台、廊坊、保定、沧州、承德、秦皇岛、邯郸、衡水、张家口市)的日常食用市售双壳贝类海产品,共计7种,354份样本。样本具体名称数量见表1。采集的样品用清水将贝壳外表洗净,撬开贝壳,切断闭壳肌,用水淋洗,去除内部泥沙及其他异物,仔细取出贝肉,切勿割破贝体,在筛子上平铺沥水5 min,然后将贝肉均质、混匀。严禁加热或用麻醉剂开壳。如样品不能及时检测,在-18℃以下保存备用。

表1 样品基本信息  
Table 1 Information of samples

样品名称	2018年8月	2019年 5~6月	2020年 4~5月	小计/份
贻贝	24	23	7	54
扇贝	47	32	18	97
牡蛎	44	32	20	96
花蛤	1	2	17	20
毛蚶	29	0	0	29
蛭子	2	0	23	25
其他蛤	9	10	14	33
总计/份	156	99	99	354

#### 1.1.2 试剂与设备

标准物质:大田软海绵酸(OA, 8.4 μg/mL)、鳍藻毒素(DTX1、DTX2, 8.5、3.8 μg/mL)、蛤毒素(PTX2, 4.4 μg/mL)、虾夷扇贝毒素(YTX、homo-YTX, 4.9、5.8 μg/mL)(加拿大National Research Council公司);甲醇(色谱纯,美国Fisher公司);氨水(色谱纯)、盐酸、氢氧化钠(优级纯)(天津科密欧公司);C<sub>18</sub>固相萃取柱、氩气(纯度大于99.999%)(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

XeVO TQ 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国Waters公司);Milli-Q超纯水系统(美国Millipore公司);Allegra X-30高速离心机(美国贝克曼公司);TE214S电子天平(感量0.001 g,北京塞多利斯仪器公司);IKA

VORTEX 1 涡旋混匀器(德国IKA公司);DZKW-4水浴锅(北京中兴伟业仪器公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品的提取与净化

用电子天平准确称取2 g(±0.01 g)样品于50 mL离心管中,加入9 mL甲醇,涡旋混匀1 min,超声5 min,8000 r/min离心5 min。取上清液至50 mL刻度离心管中,残渣再用9 mL甲醇重复提取1次,合并上清液用甲醇定容至20 mL。上清液过0.2 μm滤膜,上液相色谱串联质谱仪检测游离态OA、DTX1、DTX2、PTX2、YTX、Homo-YTX。

当游离的OA、DTX1和DTX2均未检出时,不需测定总量。当三者有一种或多种检出时,需经过碱皂化后测定其总量。取1 mL上述提取液于10 mL离心管中,加入125 μL 2.5 mol/L氢氧化钠溶液,混匀密封,于76℃恒温反应40 min。试管流水冷却至室温后,加入125 μL 2.5 mol/L盐酸和2.5 mL水,混匀后8000 r/min离心5 min,上清液过C<sub>18</sub>固相萃取柱(事先依次用2 mL甲醇和2 mL水活化),待样液流干后,用2 mL 20%甲醇水淋洗除杂,弃去流出液,最后用2 mL 0.2%氨水甲醇溶液洗脱被测物,用孔径为0.2 μm的有机滤膜过滤,待测。

#### 1.2.2 仪器条件

液相条件:色谱柱:ACQUITY UPLC®C<sub>18</sub>(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm);柱箱温度:40℃;流速:0.4 mL/min;流动相A:乙腈,流动相B:0.01%氨水;洗脱方式:梯度洗脱;洗脱程序:0 min时,A:B=20:80(V:V),5.5 min→8.5 min时,A:B=70:30(V:V),保持3.0 min,9.0 min→10.0 min时,A:B=20:80(V:V);进样量为5.0 μL。

质谱条件:离子源温度:150℃;电离方式:电喷雾电离;毛细管电压:3.00 kV;去溶剂气温度:500℃;去溶剂气流量:1000 L/H;锥孔气流量:50 L/H;扫描方式:多离子反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。

#### 1.2.3 未检出数据的处理

参照WHO全球环境监测系统/食品污染监测与评估规划第二次会议“食品中低水平污染物可信评鉴”中对未检出数据和不能定量数据的标准,对数据进行处理<sup>[14]</sup>。本研究对于样品中毒素含量的实测值小于定量限(limit of quantitation, LOQ)的比例>80%时,则采取对所有未检出结果赋予检出限(limit of detection, LOD)值,所有不能定量结果赋予LOQ值后统计处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 质量控制

本研究按外标法以空白基质标准曲线对样品进行定量,以信噪比S/N=3和S/N=10计算得OA、DTX1、DTX2、PTX2的检出限为10.0 μg/kg、定量限为30.0 μg/kg, YTX、

Homo-YTX 的检出限为 20.0 μg/kg、定量限为 60.0 μg/kg, 线性范围 3.0~40.0 μg/L, 线性良好, 相关系数不低于 0.999, 对贻贝、扇贝、牡蛎空白样品分别进行了低、中、高 3 个水平(1 倍、2 倍、5 倍定量限)加标回收, 每个加标水平平行测定 6 次, 计算得出 6 种脂溶性贝类毒素组分的加标回收率范围在 70.2%~116.5%, 相对标准偏差为 4.0%~13.6%, 回收率和精密度满足要求。

### 2.2 脂溶性贝类毒素的总体检出情况

在 2018~2020 年抽检的 354 份贝类水产品中, 不同品种贝类脂溶性毒素检出情况见表 2, 提示河北省内市售贝类中脂溶性贝类毒素整体检出水平较低。

### 2.3 不同贝类各毒素的检出情况和含量水平

本研究中 6 种脂溶性贝类毒素均有检出, 检出率从高到低依次是 homo-YTX、OA、PTX2、DTX1、DTX2、YTX。毛蚶中毒素组分有 OA、DTX1、PTX2、homo-YTX; 贻贝中有 DTX1、OA、DTX2、homo-YTX; 扇贝中为 homo-YTX、YTX、DTX2; 牡蛎中检出 PTX2、OA。不同贝类 6 种脂溶性贝类毒素检出情况见表 3。OA、DTX1、DTX2 检出最

高值分别为 78.8、46.0、53.6 μg/kg, PTX2、YTX、homo-YTX 检出水平在定量限以下, 提示本研究中检出的 6 种脂溶性贝类毒素含量水平普遍较低。

表 2 不同品种贝类脂溶性贝类毒素检出情况  
Table 2 Detection of lipophilic shellfish poison in different shellfish

种类	检测份数	检出份数	检出率/%
贻贝	54	5	9.3
扇贝	97	5	5.2
牡蛎	96	4	4.2
花蛤	20	0	—
毛蚶	29	3	10.3
蛭子	25	0	—
其他蛤	33	0	—
总计	354	17	4.8

注: —表示未检出。

表 3 不同贝类 6 种脂溶性贝类毒素的检出情况  
Table 3 Detection of 6 kinds of lipophilic shellfish poison in different shellfish

检测项目	贻贝				扇贝				牡蛎			
	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)
OA	54	2	3.7	ND~59.6	97	0	0.0	ND	96	1	1.0	ND~30.0
DTX1	54	3	5.6	ND~30.0	97	0	0.0	ND	96	0	0.0	ND
DTX2	54	1	1.9	ND~53.6	97	1	1.0	ND~30.0	96	0	0.0	ND
PTX2	54	0	0.0	ND	97	0	0.0	ND	96	4	4.2	ND~30.0
YTX	54	0	0.0	ND	97	1	1.0	ND~60.0	96	0	0.0	ND
homo-YTX	54	2	3.7	ND~60.0	97	3	3.1	ND~60.0	96	0	0.0	ND

注: ND 为未检出, ND 参与计算时取值为 LOD 值。

表 3(续) 不同贝类 6 种脂溶性贝类毒素检出情况  
Table 3 Detection of 6 kinds of lipophilic shellfish poison in different shellfish

检测项目	毛蚶				其他(蛤、蛭子)				合计			
	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)	检测份数	检出份数	检出率/%	检出范围/(μg/kg)
OA	29	2	6.9	ND~78.8	78	0	0.0	ND	354	5	1.4	ND~78.8
DTX1	29	1	3.4	ND~46.0	78	0	0.0	ND	354	4	1.1	ND~46.0
DTX2	29	0	0.0	ND	78	0	0.0	ND	354	2	0.56	ND~53.6
PTX2	29	1	3.4	ND~30.0	78	0	0.0	ND	354	5	1.4	ND~30.0
YTX	29	0	0.0	ND	78	0	0.0	ND	354	1	0.28	ND~60.0
Homo-YTX	29	1	3.4	ND~60.0	78	0	0.0	ND	354	6	1.7	ND~60.0

## 2.4 按化学结构分类分析脂溶性贝类毒素污染情况

本研究检出的 6 种脂溶性贝类毒素组分按照化学结构分为 OA 类(OA、DTX1、DTX2)、YTX 类(YTX、homo-YTX)、PTX 类(PTX2)3 大类。为便于评价阳性样品的安全性,本研究参照欧盟相关法规以及我国食品安全标准<sup>[15]</sup>,根据各毒素的毒性当量计算方法得出,检出含量为 26.0~130.8  $\mu\text{g}$  OA eq/kg、10.0~30.0  $\mu\text{g}$  PTX eq/kg、40.0~80.0  $\mu\text{g}$  YTX eq/kg,参考欧盟规定<sup>[16]</sup>的 OA 类、PTX 类、YTX 类允许限量分别是 160  $\mu\text{g}$  OA eq/kg、160  $\mu\text{g}$  PTX eq/kg、1000  $\mu\text{g}$  YTX eq/kg,均未超出限量要求,本研究提示河北省市售贝类脂溶性贝类毒素整体含量水平较低,以 OA 类为主。不同类型毒素检出情况见表 4。

表 4 不同类型毒素检出情况

Table 4 Detection of different kind of lipophilic shellfish poison

不同类型毒素	检出范围 ( $\mu\text{g}$ eq/kg)	检出品种
OA 类总毒力	26.0~130.8	贻贝、毛蚶、牡蛎、扇贝
PTXs 类总毒力	10.0~30.0	牡蛎、毛蚶
YTXs 类总毒力	40.0~80.0	贻贝、扇贝、毛蚶

## 2.5 2018—2020 年不同年份脂溶性贝类毒素检出情况

2018 年 8 月采集全省市售贝类样品 156 份,脂溶性贝类毒素检出 14 份,检出率为 9.0%;2019 年 5~6 月采集贝类 99 份,检出 3 份,检出率为 3.0%;2020 年 4~5 月采集贝类 99 份,未检出脂溶性贝类毒素。

## 3 结论与讨论

本研究对 2018 年 8 月—2020 年 4 月间河北省市售贝类中的脂溶性贝类毒素进行了监测,354 份中阳性样品 17 份,检出率 4.8%,检出含量较低,均未超过欧盟规定的限量标准,检出品种有毛蚶、贻贝、扇贝、牡蛎,其中毛蚶中毒素组分有 OA、DTX1、PTX2、homo-YTX,贻贝中有 DTX1、OA、DTX2、homo-YTX;扇贝中为 homo-YTX、YTX、DTX2,牡蛎中检出 PTX2、OA。表明不同品种贝类对毒素在体内的累积能力存在差异性,与文献报道一致<sup>[17-18]</sup>。

此外有文献<sup>[19-20]</sup>报道脂溶性贝类毒素含量分布存在明显的季节变化规律,但本研究结果仅能说明河北地区夏季的污染状况,为了使调查结果更全面,下一步拟对本省贝类进行季节性采样调查,以便掌握当前河北省市售贝类产品中脂溶性贝类毒素的污染动态与规律,降低贝类产品中脂溶性贝类毒素中毒的风险性,为完善河北省贝类食品安全监管体系提供可靠的技术支持。

## 参考文献

- 曹杰,朱峰,王强,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定贝类中 6 种脂溶性贝类毒素[J].江苏预防医学,2020,31(3):241-244.  
CAO J, ZHU F, WANG Q, *et al.* Analysis for 6 kinds of liposoluble shellfish toxins from shellfish products by UPLC-MS/MS [J]. *Jiangsu J Prev Med*, 2020, 31(3): 241-244.
- 刘晓玉,徐静,黄莲芝,等.腹泻性贝类毒素及检测技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2015,6(10):4096-4102.  
LIU XY, XU J, HUANG LZ, *et al.* Research progress on diarrhetic shellfish poison and the detection methods [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(10): 4096-4102.
- 马丹,高丽娜,李春青,等.天津市市售贝类腹泻性贝类毒素的调查[J].中国食品卫生杂志,2013,25(4):366-369.  
MA D, GAO LN, LI QC, *et al.* Research on diarrhetic shellfish poisons of bivalves in seafood market of Tianjin [J]. *Chin J Food Hyg*, 2013, 25(4): 366-369.
- 冯春艳,梁琼,赵晓野,等.浅谈贝类毒素及其常用检测技术[J].食品工业,2020,41(8):270-272.  
FENG CY, LIANG Q, ZHAO XY, *et al.* Discussion on shellfish toxins and their common detection techniques [J]. *Food Ind*, 2020, 41(8): 270-272.
- 李美慧,李爱峰,曹际娟,等.我国常见的几种脂溶性贝毒的研究进展[J].生命科学,2016,28(1):33-43.  
LI MH, LI AF, CAO JJ, *et al.* Typical lipophilic shellfish toxins distributed in the coastal water of China: A review [J]. *Chin Bull Life Sci*, 2016, 28(1): 33-43.
- 杨莉,杨维东,刘洁生,等.广州市市售贝类麻痹性贝毒和腹泻性贝毒污染状况分析[J].卫生研究,2006,(4):435-439.  
YANG L, YANG WD, LIU JS, *et al.* Analysis on the status of shellfish poisoning and diarrhea in Guangzhou city [J]. *J Health Res*, 2006, (4): 435-439.
- KEITH D, EILEEN B. Shellfish toxicity in UK waters: A threat to human health? [J]. *Environ Health*, 2009, 8(1): 12.
- OKECHUKWU OI, AISAAC UA. Diarrhetic type shellfish poisoning in Nigeria [J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010, 84(1): 15-18.
- 徐志斌,吴施卫,陈凯彪,等.广东省近岸海域贝类腹泻性毒素含量与胃含物的分析[J].海洋通报,2010,29(4):444-449.  
XU ZB, WU SW, CHEN KB, *et al.* Study of the relationship between DSP contents and stomach contents in shellfishes of coastal water of Guangdong province [J]. *Mar Sci Bull*, 2010, 29(4): 444-449.
- 林时辉,涂文校,欧剑鸣.一起进食紫贻贝引起腹泻性贝类毒素中毒的爆发调查[J].热带病与寄生虫学,2015,13(3):159-161.  
LIN SH, TU WX, OU JM. Investigation on a diarrhea shellfish poisoning incident by ingestion of blue mussels [J]. *Trop Dis Parasitol*, 2015, 13(3): 159-161.
- 李晔,易波,杨天池,等.一起食用淡菜引起的食物中毒暴发调查[J].现代预防医学,2013,40(11):2165-2167.  
LI H, YI B, YANG TC, *et al.* An investigation on the outbreak of bromatoxism caused by eating mussels [J]. *Mod Prev Med*, 2013, 40(11): 2165-2167.
- 张秀尧,蔡欣欣.从暴发腹泻的贻贝中同时检出腹泻性贝类毒素和扇贝毒素[J].中国卫生检验杂志,2012,22(8):1905-1907,1911.  
ZHANG XY, CAI XX. Detection of diarrhetic shellfish poisons and

- pectenotoxins in the mussels that caused an outbreak of diarrhea [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(8): 1905–1907, 1911.
- [13] 卞明明, 宋金玲, 冯佳音, 等. 秦皇岛海域赤潮发生情况及分析[J]. *河北渔业*, 2019, (8): 26–28, 48.  
BIAN MM, SONG JL, FENG JY, *et al.* Occurrence and analysis of red tide in Qinhuangdao sea area [J]. *Hebei Fish*, 2019, (8): 26–28, 48.
- [14] 王绪卿, 吴永宁, 陈君石. 食品污染物监测低水平数据处理问题[J]. *中华预防医学杂志*, 2002, 36(4): 278–279.  
WANG XQ, WU YN, CHEN JS. The low data processing problems in food contaminants monitoring [J]. *Chin J Prev Med*, 2002, 36(4): 278–279.
- [15] GB 5009.212—2016 食品安全国家标准 贝类中腹泻性贝类毒素的测定[S].  
GB 5009.212—2016 National food safety standards-Determination of diarrhoeal shellfish toxins in shellfish [S].
- [16] European Food Safety Authority. Scientific opinion on marine biotoxins in shellfish [J]. *EFSA J*, 2009, 7(12): 1393.
- [17] BRICELJ V, CONNELL L, KONOKI K, *et al.* Sodium channel mutation leading to saxitoxin resistance in clams increases risk of PSP [J]. *Nature*, 2005, 434(7034): 763–767.
- [18] 潘柳波, 黄薇, 王舟, 等. 深圳市市售贝类的腹泻性贝类毒素污染状况分析[J]. *职业与健康*, 2016, 32(5): 630–632.  
LIU PB, HUANG W, WANG Z, *et al.* Analysis on pollution status of diarrhetic shellfish poisons in commercial shellfish of Shenzhen city [J]. *Occup Health*, 2016, 32(5): 630–632.
- [19] 陈雨, 张菁, 江天久. 广东省沿海脂溶性贝类毒素的分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(2): 161–167.  
CHEN Y, ZHANG J, JIANG TJ. Distribution of lipophilic phycotoxins in shellfish from coastal areas of Guangdong province [J]. *Mar Environ Sci*, 2018, 37(2): 161–167.
- [20] 张锦宏, 李海杰, 蔡茂荣, 等. 漳州市 2018—2019 年沿海海域贝类样品毒素监测结果分析[J]. *海峡预防医学杂志*, 2020, 26(3): 12–14, 76.  
ZHANG JH, LI HJ, CAI MR, *et al.* Analysis of toxin monitoring results of shellfish samples in Zhangzhou coastal waters from 2018 to 2019 [J]. *Strait J Prev Med*, 2020, 26(3): 12–14, 76.

(责任编辑: 于梦娇)

### 作者简介



杨辉, 硕士, 中级技师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: hui\_yang163@163.com



常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。  
E-mail: hbweisheng2@163.com