

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250314003

引用格式: 李亚慧, 李建兵, 韩建敏, 等. 水产制品中 N-亚硝胺类物质的检测与控制研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(13): 1–7.

LI YH, LI JB, SANG YY, *et al.* Research progress on detection and control of N-nitrosamines in aquatic products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(13): 1–7. (in Chinese with English abstract).

水产制品中 N-亚硝胺类物质的检测与控制研究进展

李亚慧¹, 李建兵², 韩建敏², 桑迎迎², 孟慧敏¹, 张磊¹, 张凤艳^{2*}

(1. 青岛市食品药品检验研究院, 青岛 266071; 2. 青岛市产品质量检验研究院, 青岛 266100)

摘 要: N-亚硝胺类化合物(N-nitrosamines, NAs)是一类强致癌性污染物, 广泛存在于水产制品中并对人体健康构成严重威胁。近年我国市场监管抽检显示, 水产加工品中 N-二甲基亚硝胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)超标问题突出, 已成为产品不合格的主要因素之一, 严重影响了水产品加工行业的健康发展。因此, 明确水产制品中 NAs 的形成机制和受影响因素, 通过加工工艺和多种技术控制其含量是目前大家关注的重点。本文综述了水产制品中 NAs 的多种形成因素, 及满足食品安全国家标准限量要求的多种前处理方法和测定方法。并从减少 NAs 前体物质摄入、阻断 NAs 的生成、分解已生成的 NAs 等方面总结各种控制方式, 以期解决水产制品中 NAs 超标问题, 保障水产制品质量安全和行业良好发展。

关键词: 水产制品; N-亚硝胺类化合物; 影响因素; 控制措施

Research progress on detection and control of N-nitrosamines in aquatic products

LI Ya-Hui¹, LI Jian-Bing², HAN Jian-Min², SANG Ying-Ying², MENG Hui-Min¹,
ZHANG Lei¹, ZHANG Feng-Yan^{2*}

(1. Qingdao Institute for Food and Drug Control, Qingdao 266071, China;
2. Qingdao Product Quality Testing Research Institute, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: N-nitrosamines (NAs) are a class of strongly carcinogenic compounds with high contamination levels in aquatic products, posing significant risks to human health. Recent random inspections in China have revealed that excessive N-nitrosodimethylamine (NDMA) content has become a major factor disqualifying processed aquatic products, seriously hindering the healthy development of the aquatic product processing industry. Therefore, elucidating the formation mechanisms and influencing factors of NAs in aquatic products, along with controlling their levels through processing technologies and multidisciplinary approaches, has become a key research focus. This review systematically examined various formation pathways of NAs in aquatic products, pretreatment methods, and

收稿日期: 2025-03-14

第一作者: 李亚慧(1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品污染物检测技术。E-mail: yahuili1990@163.com

*通信作者: 张凤艳(1979—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品污染物检测技术。E-mail: qdzjszfy@163.com

analytical techniques compliant with national food safety standards. It further summarized comprehensive strategies for NAs control, including reduction of NAs precursor intake, blocking of NAs formation pathways, and decomposition of existing NAs. The paper aimed to address the excessive NAs levels in aquatic products, thereby ensuring the quality and safety of aquatic products and promoting sustainable development of the industry.

KEY WORDS: aquatic products; N-nitrosamines; influencing factors; control measures

0 引 言

N-亚硝胺类化合物(N-nitrosamines, NAs)主要是由亚硝酸盐和胺类物质在酸性条件下反应生成的,其中 N-二甲基亚硝胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)是毒性最强的^[1-2],严重危害人体健康。目前,不同国家均规定了水产制品中 NAs 的限量标准,其中俄罗斯、乌克兰对水产制品中的总亚硝胺(NDMA 和 N-二乙基亚硝胺)的限定值为 3.0 μg/kg^[3],冰岛对水产制品的总亚硝胺限定值为 10.0 μg/kg^[4],GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中对水产制品(水产品罐头除外)中 NDMA 的限定值为 4.0 μg/kg。近几年频繁出现水产制品中 NDMA 检测不合格的情况,引起国内外的普遍关注。2019 年、2021 年国家市场监管总局两次通告鳕鱼片和香辣小黄鱼 NDMA 检测不合格^[5-6]。HUANG 等^[7]2020—2022 年度在国内网络、超市、农产品市场采购 198 批次样品,包括干制水产品、熟制水产品、咸鱼、鱼糜制品,其中 NDMA 检出率 77.8%,不合格率 28.8%。WANG 等^[8]2023 年报道青岛干制水产品 NDMA 的不合格率 35%,NAs 超标已经成为水产制品不合格的主要因素之一。本文概述影响水产制品中 NAs 形成的多种因素(如理化、生产工艺、添加剂等),共同作用影响其最终含量。对于有法规限量要求的 NDMA 的前处理方法和测定方法进行分析比较,可根据不同基质和方法特点进行选择。最后通过减少 NAs 生成、降解已生成的 NAs 等控制手段,确保水产制品中 NAs 超标问题得到解决,

降低 NAs 对人体健康造成的危害。

1 NAs 的性质与毒性

NAs 是一类含有 R₁R₂-N-N=O 结构的强致癌性化合物,毒性随着取代基碳链的延长而逐渐降低^[9]。NAs 种类繁多,分为挥发性和非挥发性两大类。诸多研究认为非挥发性亚硝胺为弱致癌物,所以目前大多研究集中于毒性较大的挥发性亚硝胺。食品中 9 种常见的挥发性亚硝胺见表 1,其中 NDMA 是毒性最强的^[10]。NDMA 不仅通过长期低剂量接触引发肝癌、胃癌等,单次高剂量暴露也可能导致急性中毒,表现为肝损伤、血小板破坏等症状^[11-13]。国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将 NDMA、NDEA 归为 A 类强致癌性物质^[12]。

2 NAs 形成机制

研究发现 NAs 主要由二级胺在酸性条件下与亚硝酸经亚硝基化生成,亚硝化机制见图 1。水产制品中的 NAs 主要来源于两个方面,一方面来自外源性摄入,在水产品腌制等过程中使用的粗盐可能引入硝酸盐,硝酸盐氧化成为亚硝酸盐^[14],水产品中富含的氧化三甲胺(trimethylamine oxide, TMAO)可分解成二甲胺^[15],在腌制、熏制、油炸、烘干等加工过程中生成 NAs;另一方面来自内源性合成,人体摄入含有硝酸盐的水产制品后,与内源蛋白酶和微生物酶分解产生的胺类物质在胃酸环境中反应形成 NAs。

表 1 9 种常见挥发性 NAs
Table 1 The 9 kinds of most common volatile NAs

编号	缩写	英文名	中文名	CAS 号
1	NDMA	N-nitrosodimethylamine	N-二甲基亚硝胺	62-75-9
2	NDEA	N-nitrosodiethylamine	N-二乙基亚硝胺	55-18-5
3	NDPA	N-nitrosodipropylamine	N-二丙基亚硝胺	621-64-7
4	NPYR	N-nitrosopyrrolidine	N-亚硝基吡咯	930-55-2
5	NPIP	N-nitrosopiperidine	N-亚硝基哌啶	100-75-4
6	NEMA	N-nitrosomethylethylamine	N-甲基乙基亚硝胺	10595-95-6
7	NDBA	N-nitrosodibutylamin	N-二丁基亚硝胺	924-16-3
8	NMOR	N-nitrosomorpholine	N-亚硝基吗啉	59-89-2
9	NDPhA	N-nitrosodiphenylamine	N-亚硝基二苯	86-30-6

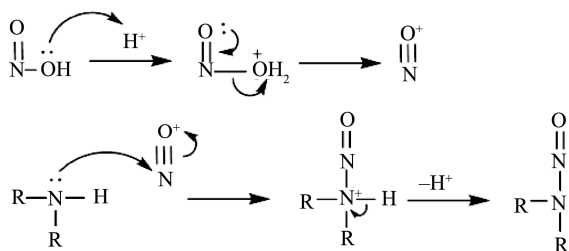


图 1 NAs 的形成机制

Fig.1 Formation mechanism of NAs

3 水产制品中 NAs 的形成因素

影响水产制品中 NAs 的因素很多,包括加工工艺、pH、微生物、NAs 前体浓度、添加剂及脂肪等。

3.1 加工工艺

加工参数对 NAs 生成具有显著调控作用。不同加工方式通过改变前体物浓度和反应条件影响 NAs 生成路径:(1)腌渍加工中盐分渗透促进蛋白质降解^[16];(2)干制过程水分活度下降导致前体物浓缩^[17];(3)熏制过程烟气携带 NOx 加速亚硝化反应^[18-19]。值得注意的是,复合加工方式(如先盐渍后熏制)会产生协同效应,使 NDMA 生成量较单一工艺增加。

3.2 pH

亚硝酸盐不能直接与胺类物质发生反应。在 H^+ 存在条件下,亚硝酸盐与 H^+ 反应生产亚硝酸,进而分解生成亚硝酸酐(N_2O_3)后,才能与胺类物质反应生成 NAs。pH 通过调控亚硝化反应动力学影响 NAs 生成^[20]。研究表明,NDMA 生成存在显著 pH 阈值效应^[21]:当 $\text{pH} < 3.0$ 时, H^+ 浓度过高导致胺类质子化,抑制反应进行; pH 为 $3.0 \sim 4.0$ 时亚硝酸盐转化效率最高, NDMA 生成量达峰值 $52.2 \mu\text{g/mL}$;而当 $\text{pH} > 5.0$ 时反应速率急剧下降 96.4%,这与 N_2O_3 的稳定性变化直接相关。

3.3 微生物

肠杆菌属 (*Enterobacter*) 和厌氧芽孢杆菌属 (*Clostridium*) 细菌具有合成 NAs 的能力,还有一些细菌能够促进 NAs 的形成。青霉素及根霉属在 NAs 的合成反应中具有生物催化作用,硝酸盐还原菌能使体内摄入的硝酸盐转化为亚硝酸盐从而促进 NAs 的合成。某些特定细菌还能产生一种蛋白质降解酶来促进亚硝化反应,也能通过形成稳定的酸性反应条件催化 NAS 的生成^[22]。孙瑛等^[23]研究了海水鱼腌制过程细菌群落多样性和 NAs 变化的关系,认为海水鱼腌制过程中的嗜冷杆菌属 (*Psychrobacter*) 与 NAs 变化有关。YURCHENKO 等^[4]认为爱沙尼亚市场上几种腌渍鱼类中不同含量的 NDMA 一定程度上与一种耐盐并具有硝酸盐还原能力的金黄色葡萄球菌

(*Staphylococcus aureus*) 污染有关联。

3.4 前体物浓度

虽然水产制品中 NAs 反应机制尚不明确,一般认为氧化三甲胺分解产物二甲胺和三甲胺,是生成 NAs 的重要前体物质,可与亚硝酸酐(N_2O_3)生成 NAs。不同水产品含有的氧化三甲胺含量不同,与种类、生存环境等密切相关^[24]。另外不新鲜的水产品蛋白质分解也较多,存在更多的生物胺(如尸胺、腐胺、组胺等),能在微生物和酶的作用下亚硝化反应生成 NAs^[25-26]。

3.5 添加剂

GB 2760—2024《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》不允许水产制品直接添加硝酸盐和亚硝酸盐。天然或合成的抗氧化剂能抑制 NAs 的形成^[27-30],包括抗坏血酸、维生素 E、香辛料类、酚类、巯基化合物等。

3.6 脂肪

脂肪能促进 NAs 的生成。研究发现,脂肪氧化产生的丙二醛以及游离脂肪酸释放的自由基能促进 NAs 的形成。MOTTRAM 等^[31]将腊肉分离成瘦肉和脂肪两部分,经油煎后,瘦肉中 NDMA 含量为 $2.6 \mu\text{g/kg}$,脂肪中 NDMA 为 $14.9 \mu\text{g/kg}$,完整腊肉中 NDMA 为 $6.7 \mu\text{g/kg}$ 。熊凤娇等^[32]发现过氧化值较高的花生油比过氧化值低的葵花籽油促进 NAs 生成的作用更明显。

4 NAs 的检测方法

目前,对水产品中挥发性亚硝胺的检测方法研究较多,特别是 NDMA,受法规和标准限量要求,方法开发也集中于这类化合物,非挥发性 NAs 的研究相对较少。

水产品基质复杂,NDMA 限定值 $4.0 \mu\text{g/kg}$,需要方法选择性强,灵敏度高,检出限低,还需要简洁有效的前处理技术,前处理技术是关键和难点。前处理方法包括水蒸气蒸馏法、固相萃取法、QuEChERS 法、固相微萃取法、化学衍生法等。测定方法主要包括:气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)、气相-色谱热能分析法(gas chromatography-thermal energy analysis, GC-TEA)等。

4.1 前处理方法

4.1.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法是水产制品中挥发性亚硝胺检测的传统方法。该方法通过样品和水混合,同时加入 NaCl,通过水蒸气蒸馏并冷却后用二氯甲烷收集,能去除大部分非挥发性杂质,还可实现样品高倍数浓缩,但该方法样品前处理复杂、样品用量大、耗时长,使用大量二氯甲烷,不适用于高通量分析,也不适用于检测非挥发性亚硝胺类化合

物。马兴等^[33]自主研发快速水蒸气蒸馏仪,结合 GC-TEA 技术快速测定肉制品和水产制品中的 13 种 NAs, 平均蒸馏时间 15 min, 大大提高效率, 同时采用 N-亚硝二异丙胺为内标有效提高方法稳定性和回收率, 是对国家标准方法的有效改进。

4.1.2 固相萃取法

固相萃取法是一种替代液液萃取法的集样品分离、富集、净化、溶剂转化于一体的技术。固相萃取技术具有富集效果好、回收率高, 操作简单等优点, 广泛应用于食品中污染物的分离和富集, 是目前干鱼、香肠、烤羊肉等各类食品中 NAs 污染物测定的主要前处理方法之一。SANNINO 等^[34]测定肉制品中 9 种挥发性 NAs 含量选用 ChemElut 和 Florisil 商品化固相萃取柱, 所得方法精密度高、重复性好、回收率好。使用固相萃取法可以减少取样量, 减少前处理时间, 实现高通量处理。但固相萃取法在净化过程中容易出现堵塞管柱, 解析时间长的问题, 提取净化难度大。研究发现使用氢氧化钡碱性溶液处理样品, 能有效解决上述问题, 还能促进蛋白沉淀, 使黏度变小, 有利于后续固相萃取柱净化富集^[35-36]。

4.1.3 QuEChERS 法

QuEChERS 法前处理步骤简单、成本低、选择性好, 能有效提高检测速度和准确度。近年来国内外食品中 NAs 的前处理方法也以 QuEChERS 法为主, GB 5009.26—2023《食品安全国家标准 食品中 N-亚硝胺类化合物的测定》也将 QuEChERS 法作为 NDMA 检测的一种前处理方法。该法是将固相分散剂直接加入到提取液里面, 且固相分散剂不是吸附被测物, 而是吸附提取液中的杂质干扰物, 达到净化效果。国内外学者都建立了用 QuEChERS 法分析不同样品中挥发性 NAs 的含量, 方法准确确定好, 回收率高^[35,37]。

4.1.4 固相微萃取法

固相微萃取法可用于肉制品^[38-39]、药品^[40]、生活饮用水和啤酒^[41]中 NAs 的测定, 缺点是萃取头价格昂贵、使用次数有限。

4.1.5 化学衍生法

化学衍生法原理是 NAs 在含有氢溴酸的乙酸溶液中反硝化反应产生胺类物质, 然后与丹磺酰氯等类衍生试剂反应生成可用荧光检测器检测的物质^[42-43], 该前处理方法专一性好, 灵敏度高, 检出限低, 但需要衍生过程比较复杂, 反应时间长, 反应不完全等缺点。

NAs 的前处理方法很多, 各有优缺点, 水产品本身会有高蛋白、高脂肪、高色素、高糖、高盐、在加工过程中还会添加各种添加剂, 都给前处理带来困难, 此外后续不同的检测仪器, 由于原理不同, 对前处理的要求也有差异, 因此需要分类系统选择水产制品中 NAs 检测的前处理方法, 确保后续各类基质中 NAs 检测结果的准确性。

4.2 测定方法

4.2.1 GC-TEA

GC-TEA 是 NAs 检测国标方法之一, 其工作原理是自 GC 分离后的 NDMA 在热解室中经特异性催化裂解产生一氧化氮基团, 后与臭氧反应生成激发态, 返回基态时发出近红外光, 并被检测。热能分析仪只能检测 NO-基团, 成为 NAs 的专用检测器。这种方法针对性强, 灵敏度高, 可以实现较低的检出限, 但该方法样品前处理复杂、耗时长、有机溶剂用量大, 实验室配备率低。

4.2.2 GC-MS/MS

GC-MS/MS 具有高抗干扰能力和高选择性, 已逐步成为水产制品中 NAs 检测的常用方法。GB 5009.26—2023 中新增的前两种方法均采用 GC-MS/MS。王艳丽等^[44]利用通过式固相萃取技术, 结合 GC-MS/MS 测定了动物源性食品中 11 种 NAs, 实现了动物源性食品中 NAs 的快速测定。陈丽香等^[45]建立了一种同时检测干水产品中 9 种 NAs 的 GC-MS/MS 方法, 采用外标法定量, 9 种 NAs 在 0.3~0.5 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 相关系数 $r^2>0.999$, 检出限为 0.3 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 1.0 $\mu\text{g/kg}$, 样品回收率在 80.41%~113.73%。目前针对 GC-MS/MS 法测定食品中挥发性 NAs 的研究较多, 能满足线性标准下的限量要求, 但该法对于沸点高、热稳定性差的 NAs 不适用。

4.2.3 LC-MS/MS

LC-MS/MS 不仅可以检测挥发性 NAs, 对非挥发性、热不稳定性或分子量较大的 NAs 也有良好的分析能力, 同时结合大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)可以检测挥发性 NAs, 用途广泛且分析速度远快于 GC-MS/MS 法。HERRMANN 等^[46]采用液相色谱-(大气压化学电离/电喷雾电离)串联质谱法[liquid chromatography-(atmospheric pressure chemical ionization/electrospray ionization) tandem mass spectrometry, LC-(APCI/ESI)MS/MS]同时测定肉制品中挥发性和非挥发性 NAs 含量, 检出限分别是 0.2 $\mu\text{g/kg}$ 和 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 。AMELIN 等^[47]采用超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱法检测食品中 7 种 NAs, 对液态食品(水、啤酒)中的线性范围为 2~100 ng/mL , 对固态食品(肉、鱼、贻贝、麦芽、谷物、香肠和腊肠)中检测范围为 4~100 ng/g , 对液态和固态的检出限分别是 0.0005~2 ng/mL 和 2~5 ng/g , 回收率分别为 62%~105%, 相对标准偏差小于等于 17%。LC-MS/MS 检测食品中 NAs 具有前处理过程简单、基质干扰小, 检出限低等优点, 具有巨大的发展前景。

5 NAs 控制措施

控制措施方面主要从减少 NAs 前体物质摄入、阻断 NAs 的生成、分解已生成的 NAs 方面进行总结。

5.1 减少 NAs 前体物质摄入

粗盐中可能含有亚硝酸盐, 粗盐腌制咸鱼的 NAs 含

量高于精盐^[48], 要控制粗盐的使用。另外水产品原料的腐败会增加生物胺的浓度, 腐胺、尸胺在酶的作用下亚硝化反应生成 NAs^[27]。采购新鲜原料并控制贮存温度, 规范解冻操作规程, 控制加工车间温度和时间, 避免加工过程导致产品腐败, 是减少 NAs 前体物质的有效措施。

5.2 阻断 NAs 的生成

5.2.1 工艺优化

腌制、干制、熏制、蒸煮及加工贮存过程中温度、pH、微生物的变化均影响 NAs 的生成。比如腌制过程中腌制温度、盐鱼比例、腌制时间均影响 NAs 的生成^[49]。干制过程的温度、时间也影响前体物的浓度, 进而影响亚硝化反应速率。如 HWANG 等^[50]研究发现温度较低的冷风干燥能明显降低生物胺的含量, 进而减少 NAs 的生成。因而冷风干燥替代热风、实时监测确定合适的比例和时间都是有效的方法。

5.2.2 阻断剂的加入

应用阻断剂阻断 NAs 形成是控制水产制品中 NAs 含量的重要措施, 目前已经发现的阻断剂有抗坏血酸、维生素 E、果蔬类、香辛料类、酚类、酮类、巯基化合物等。周火兰^[51]发现大蒜的乙醇浸提液对鱼露中组胺、总生物胺都有很强的抑制作用。VIVAR-VERA 等^[52]在猪肉、火鸡肉的混合物中添加了杨桃膳食纤维浓缩物, 使维也纳香肠的抗氧化能力上升, 亚硝酸盐含量大幅度降低。张建斌等^[53]选择了部分抗氧化活性较高的香辛料, 研究了这些香辛料对 NDMA 形成的阻断效果, 结果表明八角和丁香的抑制效果随着添加量的增加而增强, 抑制率最高 90%以上。唐远谋等^[54]研究表明在模拟胃液条件下苦荞叶提取物对 NAs 的合成具有阻断作用, 其作用强于甘草提取物。

5.3 分解已生成的 NAs

有些微生物能有效降解亚硝酸盐和生物胺等 NAs 前体物质^[55], 如研究发现弯曲乳杆菌能有效降低 NDEA、NDPA、NPIP 的含量^[56], 好氧假单胞菌菌株 Y-11 对硝酸盐和亚硝酸盐表现出较高的去除能力^[57], 这些微生物发挥作用也需要合适的温度、时间和 pH, 有望在发酵和腌制水产品中应用, 有待进一步研究。辐照对 NAs 也具有一定的降解作用^[58]。目前辐照技术较多运用于食品的冷杀菌, 较少运用于 NAs 的降解, 也有待进一步研究。

6 结束语

水产制品口味丰富, 深受消费者的喜爱, 具有广阔的发展前景。未来通过深入研究水产加工制品中 NAs 的产生机制和影响因素, 改进工艺和创新控制技术来解决 NAs 超标问题, 对水产制品行业的发展尤为重要。未来研究趋势有: (1)检测技术向高灵敏(检出限小于 0.1 $\mu\text{g/kg}$)、多靶标(同时检测 15 种以上 NAs)发展; (2)控制策略从单一阻断转

向全程防控, 如“原料-加工-储运”全链条监控系统; (3)新型阻断剂和生物降解技术的应用。多种措施提高我国水产加工品的安全性。另外, 可通过建立体外胃肠模拟实验, 研究 NAs 内源性形成和外源性来源的人体暴露情况, 结合 NAs 污染水平, 进行风险评估。

参考文献

- [1] LIU XY, SONG JQ, YAN XT, *et al.* N-nitrosodimethylamine exposure to zebrafish embryos larvae causes cardiac and spinal developmental toxicity [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2024, 277: 109823.
- [2] 叶倩, 汪祺, 林志, 等. N-亚硝基二甲胺和 N-亚硝基二乙胺的小鼠重复给药毒性及遗传毒性研究[J]. *药物评价研究*, 2024, 47(1): 57–67.
YE Q, WANG Q, LIN Z, *et al.* Study on repeated-dose toxicity and genotoxicity of N-nitrosodimethylamine and N-nitrosodiethylamine in mice [J]. *Drug Evaluation Research*, 2024, 47(1): 57–67.
- [3] 魏延玲, 刘洪岩, 赵彦华. 鱼肉制品中 N-亚硝胺类化合物检测研究进展[J]. *水产养殖*, 2021, 42(11): 35–39.
WEI YL, LIU HY, ZHAO YH. Research progress on the detection of N-nitrosamines in fish and meat products [J]. *Aquaculture*, 2021, 42(11): 35–39.
- [4] YURCHENKO S, MÖLDER U. Volatile N-nitrosamines in various fish products [J]. *Food Chemistry*, 2005, 96(2): 325–333.
- [5] 国家市场监督管理总局. 关于 6 批次食品不合格情况的通告(2019 年第 33 号)[EB/OL]. (2019-09-24) [2025-03-06]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spcjs/art/2023/art_bfc2f093dfed490bb2131668b4da922b.html
State Administration for Market Regulation. Announcement on 6 batches of unqualified food samples (No.33 of 2019) [EB/OL]. (2019-09-24) [2025-03-06]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spcjs/art/2023/art_bfc2f093dfed490bb2131668b4da922b.html
- [6] 国家市场监督管理总局. 关于 5 批次食品抽检不合格情况的通告(2021 年第 41 号)[EB/OL]. (2021-10-22) [2025-03-06]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spcjs/art/2023/art_a02e4ce7bd5b4fb388d9ea78e78822fb.html
State Administration for Market Regulation. Announcement on 5 batches of unqualified food samples (No.41 of 2021) [EB/OL]. (2021-10-22) [2025-03-06]. https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spcjs/art/2023/art_a02e4ce7bd5b4fb388d9ea78e78822fb.html
- [7] HUANG S, FU W, FANG Q, *et al.* Occurrence and carcinogenic risk assessment of N-nitrosamines in some dried aquatic products in China [J]. *Food Control*, 2023, 152: 109845.
- [8] WANG S, SUN F, WANG S, *et al.* N-nitrosamines in Qingdao dried aquatic products and dietary risk assessment [J]. *Food Additives & Contaminants: Part B*, 2023, 16(2): 120–129.
- [9] 沈祥震, 明双喜, 泮秋立, 等. 食品中 N-二甲基亚硝胺检测方法研究进展[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(2): 311–317.
SHEN XZ, MING SX, PAN QL, *et al.* Research progress on detection methods of N-nitrosodimethylamine in food [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(2): 311–317.
- [10] SEO JE, LE Y, REVOLLO J, *et al.* Evaluating the mutagenicity of N-nitrosodimethylamine in 2D and 3D HepaRG cell cultures using error-corrected next generation sequencing [J]. *Archives of Toxicology*, 2024, 98(6): 1919–1935.

- [11] KANG DW, KIM JH, CHOI GW, *et al.* Physiologically-based pharmacokinetic model for evaluating gender-specific exposures of N-nitrosodimethylamine (NDMA) [J]. Archives of Toxicology, 2024, 98(3): 821–835.
- [12] LYNCH AM, HOWE J, HILDEBRAND D, *et al.* N-nitrosodimethylamine investigations in Muta™Mouse define point-of-departure values and demonstrate less-than-additive somatic mutant frequency accumulations [J]. Mutagenesis, 2024, 39(2): 96–118.
- [13] XIAN YP, WU YL, DONG H, *et al.* Ice-bath assisted sodium hydroxide purification coupled with GC-MS/MS analysis for simultaneous quantification of ethyl carbamate and 12 N-nitrosamines in yellow rice wine and beer [J]. Food Chemistry, 2019, 300: 125200.
- [14] 王晓礼, 孙永, 刘楠, 等. 加工水产品中 N-亚硝胺的形成和控制技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 6799–6807.
- WANG XL, SUN Y, LIU N, *et al.* Advances in formation and control technologies of N-nitrosamines in processed aquatic products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(21): 6799–6807.
- [15] 杨美竹, 王慧森, 刘璇, 等. 热处理对鲑鱼上清液中氧化三甲胺降解的影响[J]. 中国调味品, 2022, 47(1): 55–59.
- YANG MZ, WANG HS, LIU X, *et al.* Effect of heat treatment on trimethylamine oxide degradation in squid supernatant [J]. China Condiment, 2022, 47(1): 55–59.
- [16] QIU Y, CHEN JH, YU W, *et al.* Contamination of Chinese salted fish with volatile N-nitrosamines as determined by QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2018, 232: 763–769.
- [17] DRABIK-MARKIEWICZ G, DEJAEGHER B, MEY ED, *et al.* Influence of putrescine, cadaverine, spermidine or spermine on the formation of N-nitrosamines in heated cured pork meat [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1539–1545.
- [18] 陶声萍. QuEChERS-GC-MS/MS 法快速检测食品中 N-二甲基亚硝胺[J]. 现代农业科技, 2023(7): 198–201.
- TAO SP. Rapid detection of N-nitrosodimethylamine in foods by QuEChERS-GC-MS/MS [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2023(7): 198–201.
- [19] 胡胜群, 苏瑶瑶, 章智, 等. 动物性水产干制品中 N-二甲基亚硝胺的防控[J]. 农产品加工, 2024(19): 111–113.
- HU SQ, SU YY, ZHANG Z, *et al.* Prevention and control of N-nitrosodimethylamine in dried animal aquatic products [J]. Farm Products Processing, 2024(19): 111–113.
- [20] WU YX, QIN LR, CHEN JW, *et al.* Nitrite, biogenic amines and volatile N-nitrosamines in commercial Chinese traditional fermented fish products [J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2022, 15(1): 10–19.
- [21] 尹立辉, 马俪珍. 反应条件对 N-亚硝胺二甲胺生成影响的研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(7): 457–460.
- YIN LH, MA LZ. Effects of reaction conditions on the formation of N-nitrosodimethylamine [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, 27(7): 457–460.
- [22] 黄智, 程伟伟, 张大磊, 等. 肉制品中亚硝胺形成影响因素和控制措施研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(21): 372–376.
- HUANG Z, CHENG WW, ZHANG DL, *et al.* Research progress on influencing factors and control measures of nitrosamine formation in meat products [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(21): 372–376.
- [23] 孙瑛, 王萍亚, 黄朱梁, 等. 海水鱼腌制过程细菌群落和 N-亚硝胺变化分析[J]. 食品科技, 2018, 43(12): 154–160.
- SUN Y, WANG PY, HUANG ZL, *et al.* Analysis of bacterial communities and N-nitrosamine changes during the salting process of marine fish [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(12): 154–160.
- [24] 陆长坤, 宋若晗, 曲克明, 等. 海洋动物体内氧化三甲胺和甘氨酸甜菜碱的浓度特征及影响因素[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(22): 18–28.
- LU CK, SONG RH, QU KM, *et al.* Concentration characteristics and influencing factors of trimethylamine oxide and glycine betaine in marine animals [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(22): 18–28.
- [25] YILMAZ N. Quantitative analysis of biogenic amine production of different lactic acid bacteria isolated from ready-to-eat packaged fish products [J]. Veterinary Research Forum, 2024, 15(10): 537–543.
- [26] 戴安娜, 郭莹莹, 孙伟红, 等. 水产加工品中 N-亚硝胺形成影响因素及变化规律的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(14): 192–199.
- DAI ANN, GUO YY, SUN WH, *et al.* Research progress on influencing factors and variation patterns of N-nitrosamine formation in aquatic processed products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(14): 192–199.
- [27] LI L, SHAO JH, ZHU XD, *et al.* Effect of plant polyphenols and ascorbic acid on lipid oxidation, residual nitrite and N-nitrosamines formation in dry-cured sausage [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2013, 48(6): 1157–1164.
- [28] 陈文静, 姜皓, 杨华, 等. 复合香辛料亚硝化抑制剂对西式培根品质的影响[J]. 肉类研究, 2020, 34(2): 13–19.
- CHEN WJ, JIANG H, YANG H, *et al.* Effects of compound spice nitrosation inhibitors on the quality of western-style bacon [J]. Meat Research, 2020, 34(2): 13–19.
- [29] XU W, NIE C, LI Z, *et al.* Effect of green tea or black tea extract on lipid and protein oxidation in Cantonese sausage [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2025, 105(3): 1683–1690.
- [30] TIAN Y, DU H, WANG L, *et al.* Nitrite scavenging and inhibition of N-nitrosamines formation by phenolic extracts from *Diospyros lotus* L. leaves and active ingredients [J]. Natural Product Communications, 2020, 15(9): 104–109.
- [31] MOTTRAM DS, PATTERSON RLS, EDWARDS RA, *et al.* The preferential formation of volatile N-nitrosamines in the fat of fried bacon [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1977, 28(11): 1025–1029.
- [32] 熊凤娇, 马俪珍, 王洋, 等. 亚硝化模拟体系中油脂对 N-亚硝胺形成的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(18): 154–159.
- XIONG FJ, MA LZ, WANG Y, *et al.* Effects of oils on N-nitrosamine formation in a nitrosation simulation system [J]. Food Science, 2018, 39(18): 154–159.
- [33] 马兴, 肖亚兵, 陈颖, 等. 快速水蒸气蒸馏-气相色谱热能分析法测定肉制品和水产制品中 13 种 N-亚硝胺[J]. 食品研究与发展, 2020, 42(20): 198–203.
- MA X, XIAO YB, CHEN Y, *et al.* Rapid steam distillation-gas chromatography thermal energy analysis for determination of 13 N-nitrosamines in meat and aquatic products [J]. Food Research and Development, 2020, 42(20): 198–203.
- [34] SANNINO A, BOLOZONI L. GC/CI-MS/MS method for the identification and quantification of volatile N-nitrosamines in meat products [J]. Food Chemistry, 2013, 14(4): 3925–3930.
- [35] 李芳芳, 梁秀清, 王艳丽, 等. 氢氧化钡处理-分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法测定肉制品中 9 种 N-亚硝胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(4): 137–144.
- LI FF, LIANG XQ, WANG YL, *et al.* Determination of nine N-nitrosamines

- in meat products by barium hydroxide treatment-dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(4): 137–144.
- [36] 秦志伟, 叶博, 刘玲. 采用 QuEChERS 结合 UHPLC-MS/MS 定量分析热加工肉制品中的三种胺类物质[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(19): 340–348.
- QIN ZW, YE B, LIU L. Quantitative analysis of three amines in thermally processed meat products by QuEChERS combined with UHPLC-MS/MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(19): 340–348.
- [37] LEE HJ, JUNG YS, SEO D, *et al.* Development and validation of QuEChERS-based LC-MS/MS method for simultaneous quantification of eleven N-nitrosamines in processed fish meat, processed meat, and salted fish products [J]. *Food Chemistry*, 2024, 459: 140281.
- [38] WANG C, DUAN L, YANG B, *et al.* Quantitative determination of volatile N-nitrosamines in meat products using gas chromatography coupled to an ion mobility spectrometer with an ammonia dopant [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, 72(43): 24101–24108.
- [39] WANG R, WANG X, SUN C, *et al.* Effects of seasons and parts on volatile N-nitrosamines and their exposure and risk assessment in raw chicken and duck meats [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 59(5): 1831–1839.
- [40] SELAYA SD, ABRIGO N, BROWN DG, *et al.* A headspace GC-MS method to quantify nitrosamine impurities and precursors in drug products: Method validation and product testing [J]. *Biomedical Chromatography*, 2025, 39(1): e6040.
- [41] ÖZEL MZ, CLARK JH, MATHARU AS. Sustainable bio-based solid phase extraction adsorbent for the determination of various types of organic compounds [J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2024, 48(1): 36–49.
- [42] TSANAKTSIDOU E, KANATA L, ALMPANI S, *et al.* Development and validation of an HPLC-FLD method for the determination of NDMA and NDEA nitrosamines in lisinopril using pre-column denitrosation and derivatization procedure [J]. *Separations*, 2022, 9(11): 347.
- [43] DING Z, CAI M, GAN W, *et al.* Studies on a novel method for the determination of nitrosamines in food by HPLC-UV-FLD coupling with terbium-doped carbon dots [J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134894.
- [44] 王艳丽, 梁秀清, 陈倩倩, 等. 通过式固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 11 种 N-亚硝胺类化合物[J]. *肉类研究*, 2023, 37(3): 33–39.
- WANG YL, LIANG XQ, CHEN QQ, *et al.* Determination of 11 N-nitrosamine compounds in animal-derived foods by pass-through solid-phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Meat Research*, 2023, 37(3): 33–39.
- [45] 陈丽香, 陈嘉敏, 陈燕敏, 等. QuEChERS-气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定水产干制品中 9 种 N-亚硝胺类化合物[J]. *现代食品科学*, 2021, 37(8): 295–301, 257.
- CHEN LX, CHEN JM, CHEN YM, *et al.* Determination of 9 N-nitrosamines in dried aquatic products by QuEChERS-gas chromatography- triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(8): 295–301, 257.
- [46] HERRMANN SS, DUEDAHL-OLESEN L, GRANBY K. Simultaneous determination of volatile and non-volatile nitrosamines in processed meat products by liquid chromatography tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionisation and electrospray ionization [J]. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1330: 20–29.
- [47] AMELIN VG, BOLSHAKOV DS. Rapid identification and determination of N-nitrosamines in food products by ultra-high-performance liquid chromatography-high resolution quadrupole-time-of-flight mass spectrometry by exact masses of protonated molecules [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 74: 39–46.
- [48] 陈胜军, 杨贤庆, 李来好, 等. 蓝圆鲹在腌制过程中 N-二甲基亚硝胺和 N-二乙基亚硝胺的变化规律[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(11): 59–63.
- CHEN SJ, YANG XQ, LI LH, *et al.* Variation patterns of N-nitrosodimethylamine and N-nitrosodiethylamine during the salting process of *Decapterus maruadsi* [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(11): 59–63.
- [49] 雷军, 胡悦. 在线凝胶渗透色谱-气质联用法测定腌制鱼中 7 种 N-亚硝胺类化合物的一测多评研究[J]. *中国调味品*, 2025, 50(1): 201–205.
- LEI J, HU Y. Simultaneous determination of seven N-nitrosamine compounds in marinated fish by online gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Condiment*, 2025, 50(1): 201–205.
- [50] HWANG CC, LIN CM, KUNG HF, *et al.* Effect of salt concentrations and drying methods on the quality and formation of histamine in dried milkfish (*Chanos chanos*) [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(2): 839–844.
- [51] 周火兰. 鱼露中生物胺抑制的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- ZHOU HL. Study on the inhibition of biogenic amines in fish sauce [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011.
- [52] VIVAR-VERA MDLA, PÉREZ-SILVA A, RUIZ-LÓPEZ II, *et al.* Chemical, physical and sensory properties of Vienna sausages formulated with a starfruit dietary fiber concentrate [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(8): 3303–3313.
- [53] 张建斌, 马俪珍, 孔保华, 等. 香辛料对二甲基亚硝胺形成的抑制作用[J]. *食品机械*, 2008, 24(4): 93–96.
- ZHANG JB, MA LZ, KONG BH, *et al.* Inhibitory effects of spices on the formation of N-nitrosodimethylamine [J]. *Food Machinery*, 2008, 24(4): 93–96.
- [54] 唐远谋, 周玲, 张宝丹, 等. 苦荞叶提取物清除亚硝酸钠及阻断亚硝胺合成作用研究[J]. *中国食品添加剂*, 2024, 35(6): 123–131.
- TANG YM, ZHOU L, ZHANG BD, *et al.* Study on the elimination of sodium nitrite and blockage of nitrosamine synthesis by tartary buckwheat leaf extract [J]. *China Food Additives*, 2024, 35(6): 123–131.
- [55] 鄢嫻, 杨明柳, 周迎芹, 等. 不同发酵剂对发酵牛肉品质、风味特性和安全性的影响[J]. *中国食品学报*, 2024(4): 170–185.
- YAN Y, YANG ML, ZHOU YQ, *et al.* Effects of different starter cultures on quality, flavor characteristics, and safety of fermented beef [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2024(4): 170–185.
- [56] 李木子. 微生物发酵技术降低风干肠中亚硝胺的研究[D]. 长春: 东北农业大学, 2015.
- LI MZ. Research on reducing nitrosamines in air-dried sausage by microbial fermentation technology [D]. Changchun: Northeast Agricultural University, 2015.
- [57] HE TX, LI ZL, SUN Q, *et al.* Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by *Pseudomonas tolaasii* Y-11 without nitrite accumulation during nitrogen conversion [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 493–499.
- [58] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific opinion on the risk assessment of N-nitrosamines in food [J]. *EFSA Journal*, 2023, 21(3): 7884.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)