

4种海产品冷藏期间挥发性盐基氮和生物胺含量变化

邵宏宏^{1*}, 周秀锦¹, 相兴伟², 张静¹, 宋立玲¹, 李瑞雪¹, 傅谧妮¹, 黄银志¹

(1. 舟山海关综合技术服务中心, 舟山 316000; 2. 浙江省深蓝渔业资源高效开发利用重点实验室, 湖州 313299)

摘要: 目的 研究4种海产品[大管鞭虾(*Solenocera melantho*)、鲱鱼(*Miichthys miiuy*)、鲭鱼(*Pneumatophorus japonicus*)和海鲈鱼(*Lateolabrax japonicas*)]在4℃冷藏过程中的品质变化, 并对其新鲜度和安全性进行评估。

方法 以4种海捕水产品为研究对象, 测定4℃贮藏过程中海产品的主要新鲜度指标[挥发性盐基氮(total volatile basic nitroge, TVB-N)]和9种生物胺(苯乙胺、酪胺、组胺、色胺、尸胺、腐胺、章鱼胺、精胺和亚精胺)含量, 分析贮藏时间对含量变化的影响, 并在此基础上对海产品的新鲜度和安全性进行评估。**结果** 4种海产品在4℃贮藏条件下, TVB-N含量和生物胺含量均存在一定差异。4种海产品TVB-N含量随着贮藏时间的延长而逐渐增加且与时间存在明显的相关性, 大管鞭虾的增长速度在2d后显著高于其余3种海产品($P<0.05$); 在相同条件下, 生物胺的含量和变化在不同海产品中差异显著, 其中鲭鱼可产生种类较多且高含量的生物胺, 尤其在短时间内可产生对人体健康存在危害的组胺和酪胺, 且有随贮藏时间延长含量显著增高的趋势, 需引起消费者的关注。亚精胺、精胺含量在海产品中含量较低且均无明显变化; 章鱼胺在4种海产品中均未检测到。**结论** 4种海产品中TVB-N、尸胺和腐胺含量与贮藏时间有显著的相关性($P<0.01$); 海产品产生的生物胺种类及含量与海产品品种密切相关, 贮藏过程中生物胺含量因海产品种类、生物胺种类和贮存时间不同而存在差异。即使在同样的贮藏条件下不同海产品的新鲜度和食用安全性均需独立评估。

关键词: 海产品; 冷藏; 挥发性盐基氮; 生物胺; 新鲜度; 安全性

Changes in total volatile basic nitrogen and biogenic amines in 4 kinds of marine products during refrigerated storage

SHAO Hong-Hong^{1*}, ZHOU Xiu-Jin¹, XIANG Xing-Wei², ZHANG Jing¹, SONG Li-Ling¹, LI Rui-Xue¹, FU Mi-Ni¹, HUANG Yin-Zhi¹

(1. Comprehensive Technology Service Center of Zhoushan Customs, Zhoushan 316000, China; 2. Key Laboratory of Marine Fishery Resources Exploiment & Utilization of Zhejiang Province, Huzhou 313299, China)

ABSTRACT: Objective To study the quality changes of 4 kinds of marine products (*Solenocera melantho*, *Miichthys miiuy*, *Pneumatophorus japonica* and *Lateolabrax japonicas*) during refrigerated storage at 4℃, and

基金项目: 舟山市科技计划项目(2019C31047)、浙江省深蓝渔业资源高效开发利用重点实验室开放基金项目(SL2021008)、浙江省科技计划项目(2016C37041)

Fund: Supported by the Zhoushan City Science and Technology Plan Project (2019C31047), the Key Laboratory of Marine Fishery Resources Exploiment & Utilization of Zhejiang Province Plan Project (SL2021008), and the Zhejiang Science and Technology Plan Project (2016C37041)

*通信作者: 邵宏宏, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。E-mail: 8455957@qq.com

*Corresponding author: SHAO Hong-Hong, Master, Senior Engineer, Comprehensive Technology Service Center of Zhoushan Customs, Zhoushan 316000, China. E-mail: 8455957@qq.com

evaluate their freshness and safety. **Methods** Taking 4 kinds of marine fishery products as the research object, the main freshness indexes [total volatile basic nitrogen (TVB-N)] and the content of 9 kinds of biogenic amines (phenylethylamine, tyramine, histamine, tryptamine, cadaverine, putrescine, octopamine, spermine and spermidine) of marine products during storage at 4 °C were measured. The influence of storage time on the content change was analyzed, and the freshness and safety of marine products were evaluated on this basis. **Results** There were some differences in TVB-N content and biogenic amine content of 4 kinds of seafood stored at 4 °C. The TVB-N content of 4 kinds of seafood increased gradually with the extension of storage time, and there was a significant correlation with time. The growth rate of *Solenocera melantho* was significantly higher than that of the other 3 kinds of seafood ($P<0.05$) after 2 days; under the same conditions, the content and change of biogenic amines were significantly different in different seafood, *Pneumatophorus japonicus* could produce many kinds and high content of biogenic amines, especially histamine and tyramine, which were harmful to human health in a short time, and the content increased significantly with the extension of storage time, which needed the attention of consumers. The content of spermidine and spermine in seafood was low and had no obvious change; octopamine was not detected in 4 kinds of seafood. **Conclusion** The content of TVB-N, cadaverine and putrescine in 4 kinds of seafood are significantly correlated with storage time ($P<0.01$); the type and content of biogenic amines produced by seafood are closely related to the variety of seafood, the content of biogenic amines varies with the variety of seafood, biogenic amines and storage time. Even under the same storage conditions, the freshness and edible safety of different seafood need to be evaluated independently.

KEY WORDS: marine products; refrigerated storage; total volatile basic nitroge; biogenic amine; freshness; safety

0 引言

海产品富含水分、蛋白质,易于微生物的生长和繁殖,具有易腐败保鲜难的问题。海产品腐烂变质会致使其感官和营养质量急剧下降,同时极易产生并积累各类生物胺,且种类复杂,如组胺、酪胺、尸胺和腐胺等^[1-6]。由于过量的生物胺可引起人体过敏性食物中毒,而海产品易产生高含量的生物胺,成为导致海产品食源性疾病的主要因素,对消费者的健康构成潜在威胁^[7-12]。因此生物胺和挥发性盐基氮(total volatile basic nitroge, TVB-N)含量常被作为海产品食用安全性和新鲜度的重要监测指标,其含量变化可客观反映海产品的腐败变质进程^[13-15]。

海产品的 TVB-N 和生物胺含量的变化受海产品种类及产地、受污染的微生物种属、数量、活性及环境条件(如温度、盐度、pH、水分)等诸多因素影响,在不同水产品种类间含量存在很大差异^[16-21]。另外海产品产生的生物胺种类较多,且不同的生物胺对人体产生的影响亦不相同,其中毒性最大的为组胺,其次为酪胺,两者均可引起头痛、血压异常等不适症状,组胺甚至会引起神经性毒性。尸胺和腐胺虽然其毒性较小,但可通过抑制与组胺和酪胺代谢相关酶的活性而导致含量增加,从而对健康产生影响^[22]。另外,精胺、亚精胺、腐胺和尸胺可与亚硝酸盐生成致癌物亚硝基胺^[23-24]。因此对不同海产品中生物胺种类和含量进行监测对人类食品安全有着重要意义。

大管鞭虾(*Solenocera melantho*)、鲮鱼(*Müchthvs müüy*)、鲭鱼(*Pneumatophorus japonicus*)和海鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)是东海沿海地区市场上常见的且消费者较常食用的海产品,因此本研究以这 4 种海产品为研究对象,对其在家庭中食品冷藏温度(4 °C)条件下贮藏过程中 TVB-N 和生物胺含量的变化进行测定,分析贮藏时间对其的影响,在此基础上对不同海产品的质量安全进行评估,以期在海产品新鲜度的评价和安全性评估提供基础资料,为保障食品安全提供指导。

1 材料与方 法

1.1 材料及取样

各类海产品均来自于舟山市水产品市场,新鲜海捕产品及制品取可食部分,虾类水产品去头、去壳、去消化腺和鳃丝,制成虾仁;样品测定前粉碎机匀浆后立即测定,其余部分-20 °C保存备用。

样品根据实验的需要量及贮藏条件和时间的不同,每个样品设置 3 个平行,分别用 PE 袋独立密封包装。保存条件为 4 °C 冷藏。

1.2 仪器与试剂

Thermo Ultimate 3000 液相色谱仪(配有溶剂脱气装置、自动进样器)、OGH100 恒温干燥箱(美国 Thermo Scientific Fisher 公司); 8400 Kjeltec Auto Analyzer Unit 凯

氏定氮仪(带 750 mL 蒸馏管, 瑞士 BUCHI 公司); PL2002 电子天平(感量 0.0001 g, 瑞士 Mettler Toledo 公司); MSI 漩涡振荡器(德国 IKA 公司); 3-18k 低温高速离心机(美国 Sigma 公司); RedClassical C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm, 广州 FeiniGen 公司); 0.22 μm 尼龙滤膜过滤头(上海安谱实验科技股份有限公司)。

色胺(纯度≥97.5%)、苯乙胺(纯度≥97.5%)、腐胺(纯度≥99.0%)、尸胺(纯度≥98.0%)、组胺盐酸盐(纯度≥99.0%)、章鱼胺(纯度≥99.0%)、酪胺盐酸盐(纯度≥99.5%)、亚精胺盐酸盐(纯度≥99.0%)、四精胺盐酸盐(纯度≥99.0%)(德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 盐酸标准溶液(0.1 mol/L, 北京曼哈格生物科技有限公司); 1,7 二氨基庚烷(纯度≥98.0%, 美国 Thermo Scientific Fisher 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司); 去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)、丹酰氯(纯度≥98.0%)(德国 CNW 公司); 乙酸胺、氢氧化钠、碳酸氢钠、氨水、氧化镁、高氯酸、盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 生物胺的测定

准确称取 2.0 g(精确至 0.01 g)搅碎样品于 50 mL 塑料离心管中, 加入 0.4 mol/L 高氯酸溶液 10 mL 后均质, 7000×g 离心 10 min 后将上清液倒入 25 mL 玻璃比色管中。重复提取一次, 合并上清液, 用高氯酸溶液(0.4 mol/L)定容至 25 mL。移取 1.0 mL 至 5 mL 玻璃离心管中, 依次加入内标标准溶液 20 μL、氢氧化钠溶液(2 mol/L) 100 μL、饱和碳酸氢钠溶液 300 μL 和丹酰氯溶液(10 mg/mL) 2 mL, 混匀后, 40 °C 下反应 45 min。加入氨水 100 μL 后静置 30 min, 用乙腈定容漩涡均匀后, 取适量的溶液过 0.22 μm 微孔滤膜, 供液相色谱仪测定。

色谱分离采用 RedClassical C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流速 1.0 mL/min; 流动相 A: 0.01 mol/L 乙酸胺溶液; 流动相 B: 乙腈+0.01 mol/L 乙酸胺(9:1, V:V); 进样量: 10 μL; 柱温: 25 °C; 检测器采用紫外-可见光检测器, 检测波长 254 nm。流动相起始浓度设定为 75%乙腈和 0.01 mol/L 乙酸胺, 在 20 min 内升至 85%, 25 min 时升至 90%, 35~45 min, 采用 100%的乙腈和 0.01 mol/L 乙酸胺流动相, 之后降至 75%。

标准曲线溶液与待测样品一起进行前处理和上机测定。在最佳实验条件下, 以目标化合物质量浓度为横坐标, 标准品峰面积响应值为纵坐标, 绘制标准曲线。

1.3.2 挥发性盐基氮含量的测定

添加氧化镁做空白实验。将样品粉碎均匀后直接称取 5 g(精确到小数点后 4 位)放入蒸馏管内, 并加入固体氧化镁 0.5 g, 置于自动定氮仪蒸馏器中进行测定。

1.4 数据分析

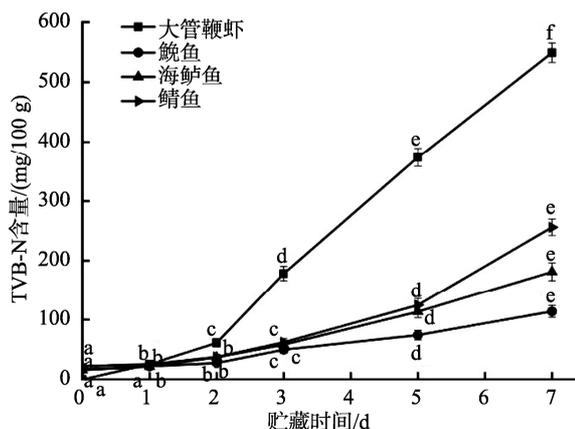
数据分析统计及作图采用 Excel 2007 软件和 Origin 8

软件。

2 结果与分析

2.1 挥发性盐基氮含量变化

在 4 °C 贮藏条件下, 7 d 内不同贮藏时间大管鞭虾、鳀鱼、鲭鱼和海鲈鱼的 TVB-N 含量见图 1。新鲜的海产品进入实验室后立刻测定, 大管鞭虾的 TVB-N 含量小于 5 mg/100 g, 鳀鱼和海鲈鱼 TVB-N 含量均小于 15 mg/100 g, 鲭鱼 TVB-N 含量为 17.6 mg/100 g; 但在 4 °C 贮藏条件下, 均逐渐产生 TVB-N, 客观体现对新鲜度的指示作用。在 7 d 的贮藏过程中, 4 种海产品产生的 TVB-N 含量大小依次为: 大管鞭虾>鲭鱼>海鲈鱼>鳀鱼。大管鞭虾迅速产生挥发性盐基氮, 1 d 后即可达到 30 mg/100 g, 不推荐食用, 并在 2 d 增长速度明显加快, 在 7 d 内 TVB-N 含量可高达 549 mg/100 g; 在 4 °C 贮藏条件下贮存 2 d 后鲭鱼、海鲈鱼的 TVB-N 含量则分别增加至 37.6 和 37.1 mg/100 g, 而鳀鱼 TVB-N 含量则仍未超过 30 mg/100 g; 鲭鱼仅次于大管鞭虾, 在 7 d 内 TVB-N 含量可持续增加至 256 mg/100 g, 海鲈鱼 TVB-N 含量则增加至 181 mg/100 g; 相比较下, 鳀鱼产生 TVB-N 速度相对较慢, 在 7 d 的贮藏期间 TVB-N 含量仅为 114 mg/100 g。4 种海产品 TVB-N 含量均随贮存时间的延长而逐渐升高, 在 48 h 内增加较为缓慢, 之后则持续快速增加, 其中大管鞭虾的增长速度显著高于其余 3 种海产品($P<0.05$), 因此其 TVB-N 含量始终显著高于其余 3 种海捕鱼。



注: 不同小写字母表示不同时间内含量存在显著性差异 ($P<0.05$), 下同。

图 1 4 °C 贮藏条件下 TVB-N 的含量变化($n=3$)

Fig.1 Changes in TVB-N content during storage conditions at 4 °C ($n=3$)

2.2 生物胺含量变化

2.2.1 新鲜海产品生物胺的含量

选取捕捞后新鲜的海产品包括大管鞭虾、鳀鱼、海鲈鱼、鲭鱼, 测定色胺、苯乙胺、腐胺、尸胺、章鱼胺、组胺、酪胺、亚精胺、精胺 9 种生物胺含量, 结果显示新鲜

度好的海产品中只存在极少量生物胺, 且不含可能影响人体健康的组胺。在 4 种新鲜海产品中, 均未发现色胺、苯乙胺、尸胺、组胺及章鱼胺 5 种生物胺, 仅发现了少量腐胺, 其中海鲈鱼中腐胺含量为 24.2 mg/kg, 并检测到极少量酪胺; 在大管鞭虾、鲑鱼中均未发现酪胺, 而在鲭鱼样品中检测到酪胺含量高达 54.8 mg/kg; 新鲜的海产品中均含有极少量的亚精胺, 海鲈鱼中含量相对稍高, 但含量均少于 20.0 mg/kg, 亚精胺广泛分布在生物体内, 是由腐胺和腺苷甲硫氨酸生物合成的。实验结果显示, 4 种海产品均含有一定量的腐胺, 亦发现均有亚精胺产生, 尤其腐胺含量相对较高的海鲈鱼中亚精胺含量在 4 种海产品中最高, 因此海产品中所含的腐胺为亚精胺生成提供了基础; 另一种动物细胞中常见的多胺类物质精胺, 同样可由腐胺经酶催化后生成, 在实验中发现, 精胺在鲑鱼、海鲈鱼中少量存在, 同样在海鲈鱼中含量最高, 但腐胺含量较低的大管鞭虾和鲭鱼中未检测到精胺。

虽然在各种食品中生物胺的生成和代谢机制相似, 但由于不同食品中游离氨基酸的种类和含量以及受污染的微生物不同, 导致产生生物胺的种类和数量存在差异。ALAK^[25]在鳀鱼中只检测到少量腐胺和尸胺, 而 MENDS 等^[26]则只检测到少量腐胺和亚精胺, 未检测到其余几种胺类, 这可能与鱼种类及产地不同有关。

2.2.2 色胺含量变化

不同贮藏时间大管鞭虾、鲑鱼、海鲈鱼、鲭鱼中的色胺含量变化见图 2。色胺是一种由色氨酸脱羧形成的单胺, 可作为神经调节剂和神经递质发挥作用。4 °C 贮藏条件下, 海产品中色胺产生较少。在贮藏一周后, 鲑鱼中未检测到色胺产生; 大管鞭虾、海鲈鱼则产生极其少量的色胺, 含量均未超过 20 mg/kg; 鲭鱼在贮藏 3 d 后才逐渐产生色胺, 并在存放 5 d 后逐渐增加至 46.7 mg/kg, 继续存放 2 d 后, 色胺含量缓慢增长至 61.2 mg/kg。因此在 4 °C 贮藏条件下, 海产品不易产生色胺。

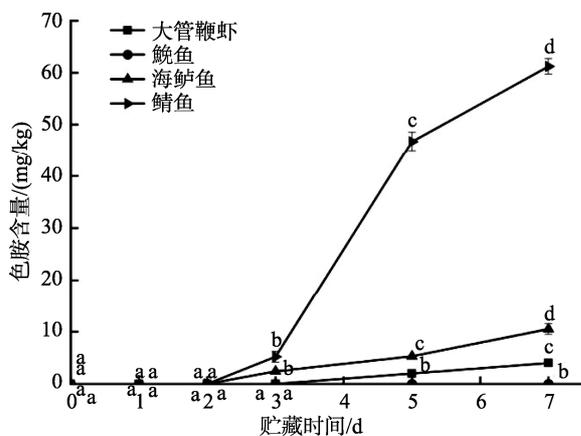


图 2 4 °C 贮藏条件下色胺的含量变化(n=3)

Fig.2 Changes in tryptamine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.3 苯乙胺含量变化

由图 3 可知, 在 7 d 贮藏期内, 鲑鱼体内未检测到苯乙胺; 大管鞭虾在第 5 d 才检测到少量苯乙胺产生, 后趋于稳定, 至 7 d 后苯乙胺含量仍未超过 30 mg/kg; 海鲈鱼和鲭鱼则在 3 d 后开始产生苯乙胺, 但海鲈鱼产生苯乙胺的速度较为缓慢, 在整个贮存期间仅产生 49.2 mg/kg 苯乙胺; 而鲭鱼是此次研究中产生苯乙胺最高的海产品, 但在 7 d 后鲭鱼完全腐败的情况下, 仅产生 137 mg/kg 的苯乙胺。

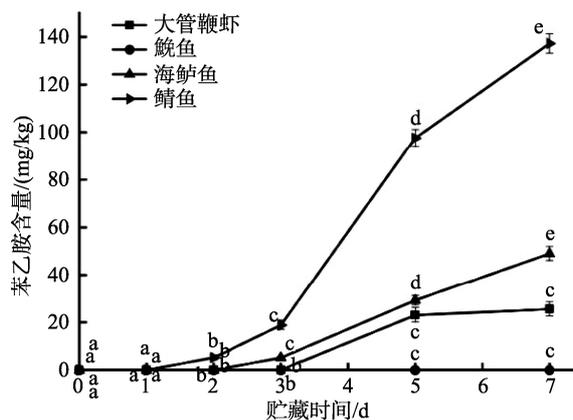


图 3 4 °C 贮藏条件下苯乙胺的含量变化(n=3)

Fig.3 Changes in phenethylamine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.4 腐胺含量变化

腐胺属于二胺类生物胺, 食品中腐胺主要由微生物通过鸟氨酸脱羧酶途径和精氨酸脱羧酶途径合成。4 °C 贮藏条件下, 海产品易产生腐胺, 在新鲜海产品中检测到极少量腐胺, 随着贮藏时间增加, 腐胺在海产品中均逐渐产生并出现不同程度积累(见图 4); 在 4 °C 下贮存 7 d 后, 海产品腐胺含量依次为: 大管鞭虾>鲭鱼>海鲈鱼>鲑鱼; 其中大管鞭虾和鲭鱼在 2 d 后分别产生了 55.6 mg/kg 和 64.9 mg/kg 腐胺并急剧增加, 但大管鞭虾中腐胺产生速度在 5 d 后高于鲭鱼, 7 d 后虾体内累积的腐胺含量高达 1876 mg/kg, 为同样条件下贮藏 7 d 后, 腐胺含量最高的海产品; 鲭鱼次之, 腐胺高达 886 mg/kg; 海鲈鱼 2 d 内产生 68.9 mg/kg 的腐胺, 虽高于大管鞭虾和鲭鱼, 但在后期增加缓慢, 在 5 d 后含量增加至 146 mg/kg, 显著低于同样条件下大管鞭虾 1133 mg/kg 和鲭鱼 554 mg/kg 的腐胺含量(P<0.05)。鲑鱼为此次研究的海产品中最不易产生腐胺的海产品, 即使在 7 d 后, 其腐胺含量仍未超过 60 mg/kg, 可能与其较丰厚的肉质有关, 受微生物污染较少, 而微生物大量繁殖是产生生物胺的重要因素。因此海产品均产生腐胺, 但在不同海产品中腐胺的产生速度和含量存在较大差异。

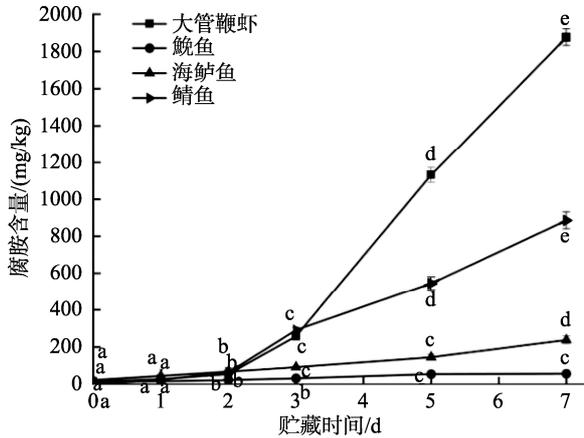


图4 4 °C贮藏条件下腐胺的含量变化(n=3)

Fig.4 Changes in putrescine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.5 尸胺含量变化

在 4 °C下贮藏期间,海产品中累积的尸胺含量依次为: 鲭鱼>海鲈鱼>鲱鱼>大管鞭虾(见图 5)。尸胺是由赖氨酸在脱羧酶的作用下脱羧生成,广泛存在于生物体中。海产品可快速产生尸胺,在 4 °C下贮藏 1 d后即可检测到海产品中尸胺产生;并在 2 d后,在鲭鱼和海鲈鱼中分别检测到 183 mg/kg 和 191 mg/kg 的尸胺,随着贮藏时间增加,鲭鱼体中持续迅速产生大量尸胺并在 7 d后其累积含量高达 2115 mg/kg,显著高于海鲈鱼($P<0.05$),后者产生了 498 mg/kg 尸胺;相比之下鲱鱼和大管鞭虾产生尸胺的速度相对较慢,在 2 d后分别检测到 35.9 mg/kg 和 18.0 mg/kg 的尸胺,但随着贮藏时间的延长逐渐增加,最终含量也均可高达 300 mg/kg。综上所述,4 种海产品皆可产生大量的尸胺,然而由于海产品种类的不同导致尸胺产生的速度存在较大差异。

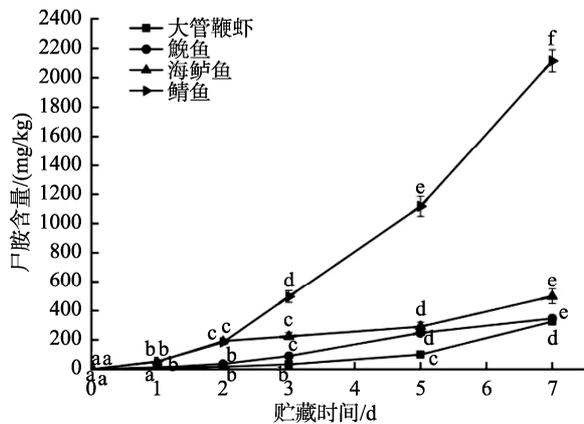


图5 4 °C贮藏条件下尸胺的含量变化(n=3)

Fig.5 Changes in cadaverine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.6 组胺含量变化

组胺是毒性最强的生物胺之一,在 4 °C贮藏条件下,不同海产品产组胺的能力呈显著差异(见图 6)。大管鞭虾和鲱鱼几乎不产生组胺;而鲭鱼在 2 d后即可产生 59.4 mg/kg 的组

胺,并快速增加,在 5 d后积累了高达 1880 mg/kg 含量的组胺,远远超出 100 mg/kg 的限量值,鉴于美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)规定水产品中组胺含量不得超过 50 mg/kg;因此在 4 °C下存放 2 d后即不建议食用。海鲈鱼 2 d后仅产生 12.1 mg/kg 组胺,继而缓慢增加,在 7 d后累积的组胺含量仅为 99.5 mg/kg,仍未超过欧盟规定的 100 mg/kg 的限量。

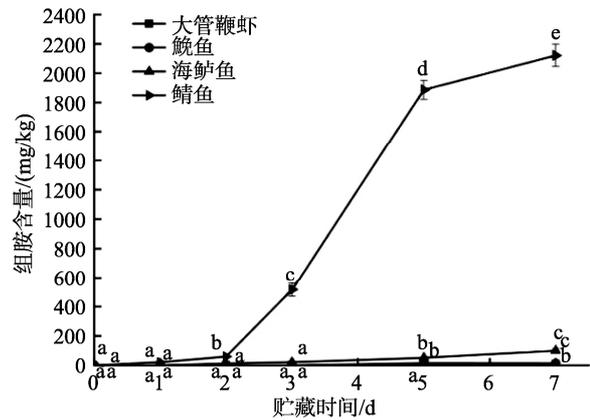


图6 4 °C贮藏条件下组胺的含量变化(n=3)

Fig.6 Changes in histamine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.7 酪胺含量变化

生物胺中毒性最强的是组胺和酪胺。对 4 °C下贮藏过程中的海产品的酪胺进行检测后发现,海产品中累积的尸胺含量依次为: 鲭鱼>大管鞭虾>海鲈鱼>鲱鱼(见图 7)。鲭鱼、大管鞭虾和海鲈鱼 1 d后即可检测到酪胺产生,且鲭鱼酪胺含量超过 100 mg/kg,并在 2 d后增加至 255 mg/kg,虽然在 5 d后增长速度趋缓,但仍可产生高达 836 mg/kg 的酪胺;大管鞭虾中酪胺含量随着贮藏时间延长而逐渐增加,在 7 d后产生接近 500 mg/kg 的酪胺;海鲈鱼中酪胺的产生较早,但始终保持持续缓慢的过程,最终累积了 305 mg/kg 的酪胺。鲱鱼则在 5 d后才检测到 11.5 mg/kg 的酪胺产生,且在后期未增加。

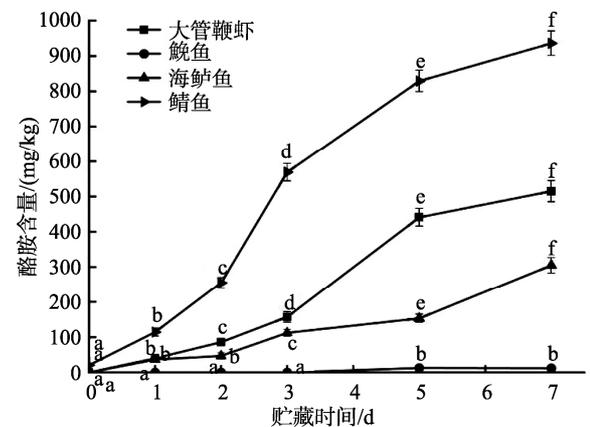


图7 4 °C贮藏条件下酪胺的含量变化(n=3)

Fig.7 Changes in tyramine content during storage conditions at 4 °C (n=3)

2.2.8 章鱼胺、精胺和亚精胺含量变化

4 °C贮藏条件过程中,均未检测到精胺和亚精胺,即使有极少量的出现,也均低于本研究中检测方法的定量限(10.0 mg/kg),无法进行准确的定量。在鲭鱼、大管鞭虾、海鲈鱼和鳊鱼中均未检测到章鱼胺。

2.3 挥发性盐基氮和生物胺含量与时间的相关性

由表1可知,在4 °C贮藏条件下,贮藏时间对TVB-N含量和多种生物胺含量有较大影响。4种海产品的TVB-N含量均随着贮藏时间的延长而逐渐增加,与时间有极其显著的相关性($P<0.01$)。海产品可产生多种生物胺,4种海产品中鲭鱼产生的生物胺种类最多,其产生的苯乙胺、酪胺、组胺、尸胺、腐胺与时间均存在极显著的相关性($P<0.01$),尤其随着贮藏时间的延长,其快速产生酪胺、组胺、尸胺、腐胺且含量较高。大管鞭虾和海鲈鱼中,与时间存在显著相关性的生物胺有腐胺、尸胺和酪胺($P<0.05$);而在鳊鱼中,仅为尸胺和腐胺,其产生的生物胺种类和含量较少。

2.4 挥发性盐基氮含量与新鲜度评价和食用安全的关系

挥发性盐基氮是水产品在腐败过程中,蛋白质经过微生物的分解产生氨及胺类等碱性含氮物质,因其在碱性条件下会挥发,故称之为挥发性盐基氮。TVB-N含量与水产品的腐败程度相关,是海水鱼类新鲜度和食用安全评价的重要指标,通常以30 mg/100 g TVB-N值作为判断新鲜与腐败的界限。

本研究测得新鲜的大管鞭虾TVB-N含量接近于未检出,而3种新鲜海捕鱼类中检测到少量的TVB-N,其中鲭鱼TVB-N含量最高,但也仅为17.6 mg/100 g,均低于30 mg/100 g新鲜度的限量标准,且与棘头梅童鱼、龙头鱼和太平洋鲹鱼的TVB-N含量[分别为(8.19±1.02)、(13.16±2.14)和(14.36±0.35) mg/100 g]

接近,但与沙丁鱼(*Sardina pilchardus*) (40.50 mg/100 g)、羊鱼(*Mullus barbatus*) (58.20 mg/100 g)和鲭鱼(*Scomber scombrus*) (58.20 mg/100 g)的TVB-N含量有明显差异^[27-28]。其原因除海产品种类不同的因素外,也不排除与海水鱼的收集方式有关,鉴于海水鱼捕捞后需经过一段时间的运输和贮藏再进入市场,仍可能导致其测定的TVB-N偏高。因此,海产品的TVB-N含量的高低与鱼种、采集或保存方式应该有着密切的关系。

另外,TVB-N含量与海产品种类、贮藏时间密切相关,不同海产品在相似条件下达到相同的TVB-N含量所需时间并不相同。贮藏时间的延长可导致大管鞭虾TVB-N含量的快速增加,在4 °C下24 h即可达到29.5 mg/100 g,接近于不推荐食用的30 mg/100 g的判断标准,而鳊鱼在同样条件下则需48 h。在7 d的贮藏期间,大管鞭虾TVB-N含量从未检出增加至549 mg/100 g,而鳊鱼从17.3 mg/100 g仅增加至114 mg/100 g,呈现显著差异;与之相比,同样为海水鱼类鲭鱼的TVB-N含量则为鳊鱼的两倍。另外,虽然从感官角度判断,在4 °C下48 h后鳊鱼已呈现明显腐败的情况,但其TVB-N含量仍未达到30 mg/100 g新鲜与腐败的评判界限。因此,TVB-N值作为海水鱼类新鲜度和食用安全评价的重要指标,其安全范围需根据海产品种类不同而进行进一步的确定,且评价海产品的新鲜度除经典的TVB-N值外需结合其余指标。

2.5 生物胺含量与新鲜度评价和食用安全的关系

生物胺主要是由生物体中的氨基酸经内源性或外源性微生物产生的相应的氨基酸脱羧酶代谢形成。海产品蛋白质含量丰富且易被降解成形成生物胺所需的游离氨基酸,且海产品极适宜微生物生长繁殖,为生物胺产生提供了良好

表1 4种海产品中TVB-N和生物胺含量与时间的相关性
Table 1 Correlation analysis of TVB-N and biogenic amines content with the storage time of 4 kinds of seafood

		TVB-N	色胺	苯乙胺	腐胺	尸胺	组胺	酪胺
大管鞭虾	<i>r</i>	0.9670	0.800	0.773	0.9480	0.8730	-	0.9430
	<i>P</i>	0.0002	0.010	0.013	0.0030	0.0140	-	0.0008
鲭鱼	<i>r</i>	0.8700	0.850	0.892	0.9760	0.9260	0.940	0.9390
	<i>P</i>	0.0040	0.006	0.003	0.0005	0.0010	0.003	0.0009
海鲈鱼	<i>r</i>	0.9530	0.894	0.871	0.9840	0.9480	0.920	0.9350
	<i>P</i>	0.0005	0.003	0.004	0.0002	0.0006	0.002	0.0010
鳊鱼	<i>r</i>	0.9580	-	-	0.9690	0.9750	-	-
	<i>P</i>	0.0004	-	-	0.0009	0.0006	-	-

注: -表示无;*r*表示相关系数; $P<0.05$ 具有显著性, $P<0.01$ 具有极显著性。

的条件。对水产品中生物胺研究的关注主要基于两点：(1)生物胺其潜在的毒性；(2)生物胺可作为水产品新鲜度评价的指标。本研究结果显示海产品产生的生物胺种类、含量与海产品种类密切相关。相比较而言，甲壳类的大管鞭虾产生的生物胺种类和含量超过鳊鱼，而同为鲈形目，海鲈鱼产生的生物胺不管是种类还是含量均超过鳊鱼。在同样的贮存条件下，鲭鱼最易产生生物胺，种类最多且含量高。由于不同海产品中积累的生物胺种类和含量差异显著，且各种生物胺对人体健康产生的影响不同，因此通过生物胺含量对海产品新鲜度和食用安全性进行分析和评价时，需充分结合海产品的品种。

另外，本研究发现 4 种海产品仅共同产生 3 种生物胺，分别为尸胺、腐胺和酪胺。其中贮藏时间与 4 种海产品中尸胺含量呈显著相关($P < 0.05$)，随着贮藏时间的延长含量持续增加，因此，可初步推荐尸胺作为这 4 种海产品的新鲜度评价指标之一；鉴于新鲜鳊鱼中存在少量腐胺，但增长极其缓慢，即使鱼体从感官上分析已呈现明显的腐败现象，结合同时期的 TVB-N 值已高达 114 mg/100 g，远远超过作为判断新鲜与腐败界限的 30 mg/100 g，其腐胺和酪胺含量仍然仅为 57.4 mg/kg 和 12.7 mg/kg，因此腐胺和酪胺仅适用于另外 3 种海产品的新鲜度评价指标。组胺仅在鲭鱼贮藏过程中大量产生，因此组胺可作为鲭鱼新鲜度和食用安全性的评价指标，但并不适用于鳊鱼和海鲈鱼这些组胺含量较低的鱼类以及未产生组胺的虾类，是否适用于其他海产品则有待于进一步证实。4 种海产品中均不含章鱼胺，另外色胺、精胺和亚精胺在海产品整个贮藏过程中含量较低且无明显变化，因此这 4 种生物胺均不推荐作为新鲜度评价指标。

鉴于生物胺潜在的毒性，美国 FDA 指出生物胺的总浓度达到 1000 mg/kg 会危害人类健康，并且将毒性最大的组胺的最高浓度界限设定为 50 mg/kg^[29-30]，在本研究中大管鞭虾虽不产生有毒性的组胺，但其可产生大量的腐胺，导致其生物胺浓度总和在 5 d 后已超过 1000 mg/kg，因此不推荐食用；与之相反，鲭鱼仅 48 h 后积累的组胺含量就已超过 50 mg/kg 的限量值，尽管其生物胺的总浓度未达到 1000 mg/kg，且通过另一指标 TVB-N 值显示其依然具有一定的新鲜度，不推荐食用。另外，BRINK 等^[31]提出酪胺的安全含量最低为 100 mg/kg。本研究中实验结果表明鲭鱼、大管鞭虾和海鲈鱼中酪胺含量要达到 100 mg/kg 分别需要 24、48 和 72 h。鉴于 TVB-N 值的测定结果，鲭鱼和大管鞭虾在贮藏 24 h 后均不建议被消费者食用；鳊鱼在整个贮藏期间的生物胺总浓度未超过此限定浓度，且未产生组胺，只产生极少量酪胺，因此其食用安全性相对较高。

3 讨论与结论

大管鞭虾、鳊鱼、鲭鱼和海鲈鱼 4 种海产品在 4 °C 贮

藏条件下，海产品产生 TVB-N 和生物胺种类及含量与海产品品种、贮藏时间密切相关，且 TVB-N 值与生物胺含量不存在明确的相关性，因此，在评价其新鲜度和食用安全性时需结合海产品种类及多种评价指标，不同的海产品新鲜度的评价指标还有待于进一步证实和完善。另外需强调的是，鲭鱼可产生种类较多且高含量的生物胺，尤其在短时间内可产生对人体健康存在较大危害的组胺和酪胺，需要引起消费者的关注。因此，针对消费者较常食用的各类海产品新鲜度的评价和安全性评估，以及生物胺控制技术的研究还需要进一步开展。

参考文献

- [1] VISCIANO P, SCHIRONE M, PAPARELLA A *et al.* An overview of histamine and other biogenic amines in fish and fish products [J]. *Foods*, 2020, 9(12): 1795–1801.
- [2] BIJIL KB, RAVISHANKARL CN, VENKATESWARLUL R, *et al.* Biogenic amines in seafood: A review [J]. *J Food Sci Technol*, 2016, 53(5): 2210–2218.
- [3] SANTOS MHS. Biogenic amines: Their importance in foods [J]. *Int J Food Microbiol*, 1996, 29(2): 213–231.
- [4] MORROW JD, MARGOLIS GR, ROWLAND J, *et al.* Evidence that histamine the causative toxin of scombroid fish poisoning [J]. *New England J Med*, 1991, 324: 716–720.
- [5] REHBEIN H, OEHLENSCHLAEGER J. *Fishery products: Quality, safety and authenticity* [M]. United States: John Wiley and Sons Ltd, 2009.
- [6] DEBEER J, BELL JW, NOLTE F, *et al.* Histamine limits by country: A survey and review [J]. *J Food Prot*, 2021, 84(9): 1610–1628.
- [7] ANAGNOSTOU A, SHARMA V, HERBERT L, *et al.* Fatal food anaphylaxis: Distinguishing fact from fiction [J]. *J Allergy Clin Immunol Pract*, 2022, 10(1): 11–17.
- [8] HUNGERFORD JM. Histamine and scombrotoxins [J]. *Toxicon*, 2021, 201: 115–126.
- [9] FALUS A, GROSMAN N, DARVAS Z. *Histamine: Biology and medical aspects* [M]. Budapest: Spring Medical Press, 2004.
- [10] FENG C, TEUBER S, GERSHWIN E. Histamine (scombroid) fish poisoning: A comprehensive review [J]. *Clinic Rev Allerg Immunol*, 2016, 50: 64–69.
- [11] YANAI K, TASHIRO M. The physiological and pathophysiological roles of neuronal histamine: An insight from human positron emission tomography studies [J]. *Pharmacol Therapeut*, 2007, 113(1): 1–15.
- [12] SURÓWKA K, RZEPKA M, ŌZOĞUL F, *et al.* Nucleotide degradation, biogenic amine level and microbial contamination as quality indicators of cold-stored rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) gravid [J]. *Food Chem*, 2021, 346: 128–134.
- [13] SHEN SK, CHEN YW, DONG XP, *et al.* Changes in food quality and microbial composition of Russian sturgeon (*Acipenser gueldenstaedti*) filets treated with low temperature vacuum heating method during storage at 4 °C [J]. *Food Res Int*, 2020, 138: 109665.
- [14] 胡礼渊, 孙高英, 廖和菁. 不同形态中国对虾贮藏过程中产生生物胺变化的分析[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(3): 170–174.

HU LY, SUN GY, LIAO HJ. Produce different forms of Chinese shrimp

- during storage analysis of changes in biogenic amines [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(3): 170–174.
- [15] 李苗苗, 王江峰, 徐大伦, 等. 4种保鲜处理对冰温贮藏金枪鱼片生物胺的影响[J]. *中国食品学报*, 2015, 2: 111–119.
- LI MM, WANG JF, XU DL, *et al.* Effects of 4 packaging methods on biogenic amines formation in Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*) fillets under controlled freezing-point temperature [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2015, 2: 111–119.
- [16] GARDINI F, ÖZOGUL Y, SUZ ZI G, *et al.* Technological factors affecting biogenic amine content in foods: A review [J]. *Front Microbiol*, 2016, 7: 1218.
- [17] SERRATOR P, BIGNAMI G, OSTANELLO F, *et al.* Hazard identification related to the presence of *Vibrio* spp, biogenic amines, and indole-producing bacteria in a non-filter feeding marine gastropod (*Tritia mutabilis*) commercialized on the Italian market [J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2574.
- [18] LALY SJ, ANUPAMA TK, SANKAR TV, *et al.* Changes in biogenic amines, biochemical and microbial attributes of three spotted crab (*Portunus sanguinolentus*) during iced and refrigerated storage [J]. *J Food Sci Technol*, 2021, 58(6): 2197–2205.
- [19] KOSMA, BADEKA A. Determination of six underivatized biogenic amines by LC-MS/MS and study of biogenic amine production during trout (*Salmo trutta*) storage in ice [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2021, 38(3): 476–487.
- [20] ZHANG C, ZHANG Y, LIN L, *et al.* Effects of different salt concentrations on several freshness indicators of North Pacific Squid (*Ommastrephes sloani pacificus*) during storage at 4 °C [J]. *J Food Prot*, 2020, 83(11): 1871–1876.
- [21] KRÍŽEK M, MATĚJKOVÁ K, VÁCHA F, *et al.* Effect of low-dose irradiation on biogenic amines formation in vacuum-packed trout flesh (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Food Chem*, 2012, 132(1): 367–372.
- [22] PETERS L, CHIKWETO A, MCKIBBEN J, *et al.* Potential for scombroid poisoning from ingestion of *Selar crumenophthalmus* due to increased histamine levels in Grenada West Indies [J]. *J Food Prot*, 2021, 84(3): 368–371.
- [23] BARGOSSO E, GARDINI F, GATTO V, *et al.* The capability of tyramine production and correlation between phenotypic and genetic characteristics of *Enterococcus faecium* and *Enterococcus faecalis* strains [J]. *Front Microbiol*, 2015, 6: 1371–1378.
- [24] BAO X, WANG F, YANG R, *et al.* Ornithine decarboxylation system of shewanella baltica regulates putrescine production and acid resistance [J]. *J Food Prot*, 2021, 84(2): 303–309.
- [25] ALAK G. Biogenic amines formation in Atlantic bonito (*Sarda sarda*) fillets packaged with modified atmosphere and vacuum, wrapped in chitosan and cling film at 4 °C [J]. *Europ Food Res Technol*, 2011, 232(1): 23–28.
- [26] MENDES R, SILVA HA, NUNES ML, *et al.* Effect of low-dose irradiation and refrigeration on the microflora, sensory characteristics and biogenic amines of Atlantic horse mackerel (*Trachurus trachurus*) [J]. *Eur Food Res Technol*, 2005, 221: 329–335.
- [27] ANISSA D, LOTFI M, SALOUA S, *et al.* Validation of a flow-injection-gas discussion method for total volatile basic nitrogen determination in seafood products [J]. *Food Chem*, 2007, 103(3): 1049–1053.
- [28] ZHANG JB, YANG XZ, FAN P, *et al.* Changes in total volatile basic nitrogen and biogenic amines in two common species of marine fish at high temperature [J]. *Acta Hydrobiol Sin*, 2012, 36(2): 284–290.
- [29] TAYLOR SL. Histamine poisoning associate with fish, cheese and other foods [M]. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 1985.
- [30] Food and Drug Administration. Decomposition and histamine-raw frozen tuna and mahi-mahi; canned tuna; and related species; availability of revised compliance policy guide [J]. *Fed Regist*, 1995, 60(149): 39754–39756.
- [31] BRINK BT, DAMRIK C, JOOSTEN LJ, *et al.* Occurrence and formation of biologically active amines in foods [J]. *Food Microbiol*, 1990, 11(1): 73–84.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



邵宏宏, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全。
E-mail: 8455957@qq.com