

贝类毒素控制措施及组合的研究

马敬军¹, 徐晶晶²

(1. 中国检验认证集团山东有限公司; 2. 青岛鲁检卫生科技服务中心)

摘要: 本文简要介绍了麻痹性贝类毒素、腹泻性贝类毒素、神经性贝类毒素及健忘性贝类毒素等贝类毒素的来源、性质、组成及中毒机理, 探讨了企业贝类毒素控制措施组合并初步探讨了企业 HACCP 管理体系的建立。

关键词: 贝类毒素; 控制措施; HACCP

我国沿海生活着 800 多种海洋贝类, 贝类产量居全世界第一。海洋贝类因具有非选择性食用滤食的习性, 同时生长位置比较稳定。因此在生长海域极易被污染并造成有毒有害物质的积累。贝类毒素就是其中的一种。贝类毒素包括麻痹性贝类毒素(PSP)、腹泻性贝类毒素(DSP)、神经性贝类毒素(NSP)和健忘性贝类毒素(ASP)。贝类毒素危害具有突发性和广泛性, 由于其毒性大、反应快、无适宜解毒剂, 给防治带来了许多困难^[1]。因此, 针对贝类养殖加工企业开展贝类毒素的控制并将其控制到可接受的水平, 确保水产品及人民生命财产安全具有十分重要的意义。

1 贝类毒素的种类

1.1 麻痹性贝类毒素

麻痹性贝类毒素因人食用了含这种毒素的贝类后会引引起以外周神经肌肉系统麻痹为初始症状的中毒效应而得名^[2]。甲藻类中的亚历山大藻(*Alexandrium*)、膝沟藻(*polyGonyaularamma*)、原甲藻(*Prorocentrum*)等一些赤潮生物种是 PSP 的直接生产者。

麻痹性贝类毒素是毒性很强的毒素之一, 其毒性与河豚毒素相当。它由 20 多种结构不同的甲藻产生的毒素组成, 这些甲藻既可在热带水域生长又可在温带水域生长^[3]。这种毒素溶于水且对酸稳定, 在碱性条件下易分解失活; 对热也稳定, 一般加热不会使其毒性失效。PSP 是一类剧毒的含氮杂环有机化合物, 根据基团的相似性, 可以分为三类: 氨基酰基类毒素(carbamoyl toxin)、氨基酰基—N—磺基类毒素

(N—sulfo carbamoyl toxin)、去氨基酰基类毒素(decarbamoyl toxin)。氨基酰基类毒素如石房蛤毒素(saxitoxins, STX)、新石房蛤毒素(neosaxitoxins, neoSTX)和膝沟藻毒素(gonyautoxins GTX₁₋₄)。氨基酰基—N—磺基类毒素(N—sulfo carbamoyl toxin)如 C₁₋₄、GTX₅、GTX₆。迄今为止关于 PSP 的研究主要集中在对石房蛤毒素的研究上^[4]。麻痹性贝类毒素的毒理主要是通过对细胞内钠通道的阻断, 造成神经系统传输障碍而产生麻痹作用。国际许可的安全剂量是每 100 mg 贝类组织含 80 ug 毒素(以石房蛤毒素计)。

1.2 腹泻性贝类毒素

腹泻性贝类毒素是 Yasumoto 等人首先从紫贻贝的肝胰腺中分离出来的一种脂溶性毒素, 因被人食用后产生以腹泻为特征的中毒效应而得名^[5]。它主要来自于鳍藻(*Dinophysis*)、原甲藻(*Prorocentrum*)等藻类, 它们在世界许多海域都可生长。

腹泻性贝类毒素是一种脂溶性毒素, 由三种不同的聚醚化合物组成: 软海绵酸及衍生物鳍藻毒素-1 与鳍藻毒素-3、扇贝毒素(大环内酯化合物栉膜毒素)、硫化物毒素^[6]。其中软海绵酸主要作用于小肠, 可导致腹泻及吸收上皮细胞的退化, 同时它也是很强的肿瘤促进剂。栉膜毒素通过小鼠实验表明是一种肝脏毒素, 当对小鼠进行腹膜内注射时会导致肝脏坏死。而硫化物毒素会对小鼠的心肌造成损伤^[7]。

1.3 神经性贝类毒素

神经性贝类毒素因人类一旦食用这些染毒贝类

*作者简介: 马敬军, 男, 高级工程师, 水产品加工与贮藏硕士研究生, HACCP 高级审核员, 绿色市场、ISO9000 审核员, 有机产品高级检查员。主要研究方向: 水产品安全性、食品安全认证工作, Email: majj-qd@163.com

便会引起以麻痹为主要特征的食物中毒,或在赤潮区吸入含有有毒藻类的气雾,会引起气喘、咳嗽、呼吸困难等中毒症状而得名^[8]。神经性贝类毒素是贝类毒素中唯一的可以通过吸入导致中毒的毒素。神经性贝类毒素主要来自于短裸甲藻(*Ptychodisus brevis*)、剧毒冈比甲藻(*Gambierdiscus toxincus*)等藻类。

神经性贝类毒素属于高度脂溶性毒素,结构为多环聚醚化合物,主要为短裸甲藻毒素。目前从短裸甲藻细胞提取液中分离出13种神经性贝类毒素成分,其中11种成分的化学结构已确定,按各成分的碳骨架结构划分为3种类型:(1)由11个稠合醚环组成的梯形结构,包括短裸甲藻毒素—2、短裸甲藻毒素—3、短裸甲藻毒素—5、短裸甲藻毒素—6、短裸甲藻毒素—8、短裸甲藻毒素—9;(2)10个稠合醚环组成,包括短裸甲藻毒素—1、短裸甲藻毒素—7、短裸甲藻毒素—10;(3)其他成分,包括含磷化合物GB—4和GB—1^[9]。神经性贝类毒素的毒理在于可选择性地开放钠通道,并且抑制钠离子并使之失活而导致细胞膜去极化^[10]。目前,对新鲜的、冷冻的或罐装制品的牡蛎、蛤类和贻贝的神经性贝类毒素最大允许限量为20MU/100g^[11]。

1.4 健忘性贝类毒素

健忘性贝类毒素是一种强烈的神经毒性物质,因可导致记忆功能的长久性损害而得名。这类毒素主要来自于 *diatoms Nitzschia pungens* 和 *Nitzschia pseudodelicatissima*, 这些藻类主要生长在美国、加拿大、新西兰等海域。在日本海域的微藻 *Chondria armata* 也可导致健忘性贝类毒素的发生。

健忘性贝类毒素主要来自于软骨藻酸,软骨藻酸被证明是一种强烈的神经毒性物质,是与红藻酸(2-羧甲基-3-异丙烯基脯氨酸)相关的兴奋性氨基酸类物质。软骨藻酸是谷氨酸盐的拮抗物,可阻断神经中枢系统钾盐的接收,导致去极化、钙的传入甚至导致细胞的死亡。而且软骨藻酸与其它兴奋性氨基酸如谷氨酸的协同作用可使提取物的毒性更强^[12]。

2 常见的有毒贝类

贻贝属是最为常见的容易染毒的贝类,比其它双壳贝类(牡蛎、蛤)具有中毒早、毒素吸收率高、毒素积累水平高且排毒快等特点,毒素一般在肝脏中积累较多,达到饱和时可占毒素总量的79%。扇贝也

是一种常见的带毒贝类,在扇贝组织中毒素主要集中在外套膜和消化腺中,而且一年中这些组织一直保持较高的水平。但扇贝的闭壳肌的毒素水平较低,低于检测限。此外,蛤仔、仙女蛤、日本东风螺、房洲法螺、鲍鱼、朝鲜蝾螺、*Neptunea arthritica* 和 *N.intersculpta*(两种香螺)等也常发现毒素^[13]。

3 贝类养殖基地卫生控制

贝类毒素的主要来源为生长于污染的海域并食用了有毒的藻类,因此必须加强养殖基地的管理,才能最有效的控制贝类毒素。养殖基地应选择清洁的海域,周边无重大的污染源。小户的分散养殖及捕捞不能有效的控制其毒素,应对贝类养殖海域进行分类和登记备案管理,推广良好养殖规范(GAP),及时公布海域监控情况,由有资质的实验室进行检测,并进行风险评估和风险管理,建立快速预警系统。山东CIQ曾对胶州进行过海水调查,调查表明中肋骨各藻是出现数量最多的赤潮生物,在较大的水域范围内发现了有毒浮游植物—渐尖鳍藻,数量为 $0.2\text{—}0.8\times 10^3/\text{m}^3$ 个,有毒种藻类的出现表明胶州湾水域有发生贝类贝毒素毒化的可能。当爆发其与贝类有关的疾病或有毒藻类大规模爆发时,应进行风险评估,采取措施避免流入市场。深圳海区采集的主要食用贝类PSP含量分析表明,扇贝在相同的生长地点对PSP含量分析表明,扇贝在相同的生长地点对PSP积聚能力最强,贻贝次之。选择扇贝作为深圳水产品养殖海区PSP监测预警的指示种最合适^[14]。

贝类捕捞后应进行有效的运输卫生控制,运输至加工企业。运输过程中应保持低温^[15],防止二次污染。贝类加工企业加工用的原料应来自合格的登记备案基地,所有盛装贝类的容器必须贴有标签,显示它们捕获的日期和地点。对于散装贝类,没有容器盛装,只有随船提单或包括同样内容的其他相似运输单据,才能接收此批贝类^[16]。

4 贝类加工企业毒素的控制措施及其组合

4.1 低温控制

贝类一旦染上毒素,其组织将毒素排除需要很长的一段时间,有些贝类甚至需要三年以上的时间才能排除毒素。贝类染毒与排毒的速度因种群的不同而存在明显的差异,也因季节的不同而存在差异^[17]。

因此在选择贝类的毒素的排除方法时,一定要考虑其因种群不同而存在的差异。实验表明,低温可明显地抑制毒素的排除。

4.2 海水中暂养净化

麻痹性贝类毒素是贝类毒素中毒性最强的一种,也是危害最大的一种。因此贝类毒素的排除主要是针对麻痹性贝类毒素。麻痹性贝类毒素排除的最好方法是将贝类转移到清洁水体中使其自净。但其效果的好坏与贝类的种类有关,有些贝类在清洁的水体中相当长的时间后仍有较高的毒性;还有一些贝类在转移后毒性水平反而上升。而且转移大量的贝类是一件极为费时费力的工作。Desbins 等人的实验表明通过垂直移动水体中的贻贝能达到减轻 PSP 的效果,但在毒性水平较高时,这种垂直移动的方法受到抑制^[18]。

4.3 烹饪法

烹饪法也被认为是一种排除 PSP 的好方法,也是最后一道防线。煮、蒸、炸可在短时间内使毒素在高温下因贝类失水而渗出^[19]。目前值得推荐的烹饪法是油炸法,因为油炸法具有以下优点:温度更高、排毒更有效、并能避免更多的毒素流入汤中。烹饪法可以降低毒素水平,但不能消除中毒的危险性。只有当初始贝类毒素的水平较低时,烹饪法才可能将毒素水平降到安全水平^[20]。

同时研究表明商业性罐头加工也是一种降低 PSP 的好方法。这种工艺流程包括在绝缘套中先充入蒸气预蒸 15—20 分钟,然后将蛤肉分离出,去除吸管,将剩余蛤肉用温水清洗,再压入罐头。预蒸时渗出的肉汤毒素含量一般较高,但往往只是其中的一小部分被压入罐头,大部分已被去除,因此这种加工工艺对降低毒性水平很有效果,但其有效性也取决于初始毒素的水平,因此使用时应谨慎对待^[21]。

4.4 其他方法

其它一些物理的、化学的排毒方法也有人研究过,特别是关于 PSP 的排除方法。其排除的方法包括温度刺激、盐度胁迫、电击处理、降低 pH 值、氯化处理以及臭氧处理法。东南亚联盟包括马来西亚、新加坡、泰国、菲律宾和印尼贝类净化系统主要采用紫外线系统。西班牙是欧盟中消费贝类最多的国家,主要采用含氯消毒剂消毒法。法国用臭氧法作为净化贝类的主要手段。

加工企业可根据其加工工艺采取以上一种或多种控制措施的组合,以控制贝类毒素,将其控制到可接受水平。其控制措施按国际通行的 HACCP 管理体系可分为操作性前提方案和 HACCP 计划。当一种或多种控制措施组合不能有效控制时,应重新进行修改和评估。

5 贝类加工企业 HACCP 管理体系的建立

贝类加工企业应建立有效的 HACCP 管理体系,以控制贝类毒素、微生物及重金属等有毒有害物质,以保证加工的贝类能满足法律法规及出口国的要求。

现以控制贝类毒素的原料接受为例,其建立的 CCP 点包括如下部分:

6 结束语

我国是世界贝类养殖大国,2007 年贝类产量达到 1073.3 万吨,占世界贝类养殖总量的 60%以上。贝类也是我国出口创汇的重要项目。但因我国贝类毒素超过出口标准,使我国贝类的出口受到很大的影响。目前贝类毒素不仅仅是水产品安全问题,更重要的是涉及到水产经济发展问题。因此贝类毒素已引起我国海洋环境工作者、水产养殖工作者和食品安全工

(1) 关键控制点 (CCP)	(2) 显著危害	(3) 每一预防措施的 关键限值	(4)(5)(6)(7) 监控				(8) 纠偏行动	(9) 记录	(10) 验证
			监控什么	怎么监控	监控频率	谁监控			
原料接收	贝类毒素	平来自于合格的合同或自备养殖基地均	捕捞海域	肉眼	·逐批	·接货人员	·拒收来自没经批准海域的批次	·接收记录	·进行原料贝类毒素的检测
		时从捕获到冷藏最长间 每月最高气温小于 19℃ 以下 : 36 小时; 19-27℃ : 24 小时; 27℃以上 : 20 小时。	温度时间	·捕获者的记录	·每次交货	·接货人员	·拒收批次	·接收记录	·检查接收记录

作者的关注。我国关于贝类毒素的研究刚刚起步,面对目前严峻的形势,加强我国贝类的管理、毒素排除方法和 HACCP 管理体系的研究显得极为必要。

参考文献

- [1] 李淑冰,李惠珍,许旭萍. 毒素的研究现状及产生源探究[J]. 食品科学, 2000, 21(5): 39.
- [2] 黄玉柳,黎小正,吴祥庆,等. 贝类污染腹泻性贝类毒素的调查研究[J]. 水产科技情报, 2010, 1: 21-24
- [3] Hall S. Toxins and toxicity of protogonyaulax from the northeast Pacific[J]. PhD. Thesis, 1982, 1: 24.
- [4] Arnold SH, Price RJ, Brown WD. Naturally occurring fish and shellfish poisons seafood safety[J]. 1980, 87: 113.
- [5] Yasumoto T, Oshima Y, Yamaguchi M. Occurrence of a new type of shellfish poisoning in the Tohoku district[J]. Bull Jpn Soc Sci Fish, 1978, 44: 68.
- [6] van Egmond HP, Aune T, Lassus P, et al. Paralytic and diarrhoeic shellfish poisons occurrence in Europe, toxicity analysis and regulation[J]. J Natl Toxins, 1993, 2: 24.
- [7] Terao K, Ito E, Yanagi T, et al. Histopathological studies on experimental marine toxin poisoning. I. Ultrastructural changes in the small intestine and liver of suckling mice induced by dinophysistoxin and pectenotoxin-1[J]. Toxicon, 1986, 24: 224.
- [8] Koyama, K. et al. Occurrence of neosaxitoxin and other paralytic shellfish toxic Crabs belonging to the family xanthidae[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1981, 47(7): 965.
- [9] 曹际娟,赵晰,郭皓. 神经性贝类毒素[J]. 检验检疫科学, 1999, 9(6): 56.
- [10] Jasperse JA, Marine toxins and New Zealand shellfish, Poceedings of Workshop on Research Issues[J]. 10-11 June 1993, The Royal Society of New Zealand, Wellington, New Zealand, 1993, 1: 203.
- [11] FDA/CFSAN. Hazard analysis critical control point (HACCP)- Appendices(Seafood)[J], Generic Import Product Specification, Update 1997, 11:114.
- [12] Novelli A, Kispert J, Fernandez-Sanchez MT, et al. Domoic acid-containing toxic mussels produce neurotoxicity in neuronal cultures through synergism between excitatory amino acids[J]. Brain Res, 1992, 41: 245.
- [13] 须山三千三, 鸿巢章二. 水产食品学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992, 188: 16.
- [14] 张卫兵, 周群霞. 试论 HACCP 与南通海水贝类清洁生产. 2007 年全国海水健康养殖与水产品质量安全学术研讨会
- [15] 赵晓芳, 计融. 国内外腹泻性贝类毒素管理控制措施的比与分析[J]. 中国热带医学, 2006, 6(2): 350-354.
- [16] 张卫兵, 周群霞, 严隽德, 等. ISO22000 及 HACCP 原理在腌制生食贝类加工中的应用. 2008 年全国海水养殖学术研讨会
- [17] Prakash A, Medcof JC, Tenment AD. Paralytic shellfish poisoning in Easter Canada[J]. Bull Fish Res Board Canada, 1971, 154: 254.
- [18] Desbins M, Cembella AD. Minimization of PSP toxin accumulation in cultured blue mussels by vertical displacement in water column toxic Phyto-plankton Blooms in the sea [J]. Elsevier, Amsterdam, 1993, 395: 564.
- [19] 乔庆林. 贝类卫生和净化技术的研究[J]. 中国水产, 2001, 10(3): 61.
- [20] 傅萌, 颜天, 周名江. 麻痹性贝毒对海洋贝类的影响及加速贝类净化的研究进展[J]. 水产学报, 2000, 24(4): 382.
- [21] Berenguer JA, Gonzalez L, Jimenez TM, et al. The effect of commercial processing on the paralytic shellfish poison content of naturally contaminated *acanthocardia tuberculatum* L[J]. Food Addit Contam, 1993, 10: 25.