

# 温度和姜精油对金枪鱼品质影响及生物胺相关性

雷志方, 谢晶\*, 尹乐, 李彦妮, 高磊, 尹磊  
(上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

**摘要:** 将分别贮藏于不同温度(0、4、15 °C)条件下的金枪鱼样品, 以及4 °C条件下用姜精油作为生物抗氧化剂处理过的样品作为研究对象, 定期测定金枪鱼生物胺(腐胺Put、尸胺Cad、组胺His、酪胺Tyr)、反式尿刊酸的含量、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)值、K值和菌落总数, 研究温度和姜精油对金枪鱼生物胺含量的影响及组胺与反式尿刊酸的关系。结果表明, 温度对金枪鱼生物胺生成有较大影响, 0 °C条件下生物胺含量显著低于其他贮藏温度, 到第6天时组胺、酪胺、腐胺和尸胺含量分别为28.25、5.47、14.84 mg/kg和17.05 mg/kg, 而此时15 °C条件下金枪鱼组胺、酪胺、腐胺和尸胺含量分别为135.4、14.63、29.49 mg/kg和41.55 mg/kg; 生物胺中组胺含量最高, 而酪胺含量始终处于低水平状态, 即使在15 °C条件下到第7天时其含量仍为16.24 mg/kg; 结果同时表明, 生物抗氧化剂对生物胺的产生和微生物生长有一定的抑制作用, 并能有效地延缓蛋白质和ATP降解。相关分析和回归分析表明, 组胺、酪胺、尸胺、与TVB-N值、K值和菌落总数高度相关, 其相关系数 $r$ 在0.804~0.981之间, 且生物胺和菌落总数、TVB-N值之间存在重要对应关系, 反式尿刊酸对组胺的产生影响不大, 两者之间相关性较弱, 在4 °C时其相关系数 $r$ 为0.630。

**关键词:** 金枪鱼; 生物胺; 菌落总数; 姜精油

## Effect of Storage Temperature and Ginger Essential Oil on Quality Indicators and the Formation of Biogenic Amines in Tuna as well as Correlation between Quality Indicators and Biogenic Amine Contents

LEI Zhifang, XIE Jing\*, YIN Le, LI Yann, GAO Lei, YIN Lei  
(Shanghai Aquatic and Storage Engineering Technology Research, College of Food Science and Technology,  
Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** Tuna samples were divided into four groups depending on storage temperature: 0, 4 and 15 °C without any pretreatment, as well as storage at 4 °C with ginger essential oil pretreatment. The contents of biogenic amines (putrescine, cadaverine, histamine, tyramine), *trans* urocanic acid and volatile basic nitrogen (TVB-N), *K* value, and total bacterial counts were determined at regular intervals during storage to evaluate the effects of different storage temperatures and biological antioxidant (BA) on the formation of biogenic amines in tuna and to explore the relationship between histamine and *trans* urocanic acid contents. The results showed that storage temperature had a great influence on the formation of biogenic amines in tuna, and the contents of biogenic amines in tuna stored at 0 °C were much lower than at higher temperatures. The contents of histamine, tyramine putrescine and cadaverine in samples stored at 0 °C for six days were 28.25, 5.47, 14.84 and 17.05 mg/kg, respectively, while after storage at 15 °C for six days they were 135.4, 14.63, 29.49 and 41.55 mg/kg, respectively. Histamine was the major biogenic amine in tuna, while tyramine remained at a low level throughout the storage period, and it was 16.24 mg/kg even after storage for seven days at 15 °C. The biological antioxidant treatment could inhibit the formation of biogenic amines and microbial growth, and it could also delay protein degradation and ATP breakdown. Correlation analysis and regression analysis showed that there were high correlations of putrescine, cadaverine, histamine and tyramine with TVB-N value, *K* value and total viable count (TVC) with Pearson correlation coefficients of 0.804–0.981, and significant relationships between biogenic amines and TVC and TVB-N values. In contrast, there was a low correlation between *trans* urocanic acid and histamine with a Pearson correlation coefficient of only 0.630 for storage 4 °C.

**Key words:** tuna; biogenic amines; total viable count; ginger essential oil

收稿日期: 2016-04-30

基金项目: “十三五”国家重点研发项目(2016YFD0400106); 2016年上海市科技兴农重点攻关项目(沪农科攻字(2016)第1-1号); 上海市科委平台能力提升项目(16DZ2280300)

作者简介: 雷志方(1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水产品保鲜。E-mail: leizhifang917@163.com

\*通信作者: 谢晶(1968—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品物流。E-mail: jxie@shou.edu.cn

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703008

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 03-0045-08

引文格式:

雷志方, 谢晶, 尹乐, 等. 温度和姜精油对金枪鱼品质影响及生物胺相关性[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 45-52.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703008. <http://www.spkx.net.cn>LEI Zhifang, XIE Jing, YIN Le, et al. Effect of storage temperature and ginger essential oil on quality indicators and the formation of biogenic amines in tuna as well as correlation between quality indicators and biogenic amine contents[J]. Food Science, 2017, 38(3): 45-52. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703008. <http://www.spkx.net.cn>

金枪鱼又名吞拿鱼产自深海为大洋性洄游鱼, 其肉质细腻鲜美、无污染, 含有丰富的不饱和脂肪酸尤其是二十二碳六烯酸和二十碳五烯酸含量高, 同时含有多种人体所需必需氨基酸, 且配比合理, 被誉为“海洋黄金”, 是制作生鱼片的极佳材料, 深受消费者青睐。近年来随着消费者对金枪鱼需求的增加, 其品质和安全性备受关注, 生物胺作为危害金枪鱼安全性的潜在因素, 对其进行进一步研究具有重要意义。

生物胺是生物体中自然存在的重要物质, 对生物体的生命活动具有重要意义, 适当的摄入对生物体有一定积极作用, 然而, 当生物胺在生物体的累积量达到一定限度时将会对生物体产生不良影响, 甚至中毒。组胺是金枪鱼贮藏过程中容易产生的生物胺也是其中毒性最强的生物胺, 一次性摄入量达到8~40 mg时便可引起轻微中毒现象<sup>[1]</sup>, 因此组胺成了金枪鱼安全性评价的重要指标, 欧盟规定水产品中组胺含量为100~200 mg/kg<sup>[2]</sup>, 我国生食金枪鱼规定组胺含量小于90 mg/kg<sup>[3]</sup>, 美国食品药品监督管理局则规定水产品中组胺含量不得超过50 mg/kg。

酪胺也是引起食物中毒的生物胺之一, 其毒性仅次于组胺, Tailor等<sup>[4]</sup>曾调查研究了啤酒中酪胺含量对高血压患者的影响, 得出当啤酒中酪胺含量达到10 mg/L时可引起患者不适, 除此之外, 尸胺和腐胺均是机体腐败的分解产物, 且具有强烈的腐臭味, 其存在对金枪鱼的感官有重要影响。刘书臣等<sup>[5]</sup>曾研究了不同温度条件下金枪鱼组胺的变化, 得出的结论是, 15 °C和25 °C条件下组胺含量迅速增长, 低温条件下金枪鱼组胺含量在较低水平。而对于金枪鱼中可能存在的其他生物胺没有提及。蒋倩倩<sup>[6]</sup>曾研究了不同温度条件下鲈鱼组胺与产组胺菌的关系, 认为在低温(0~4 °C)条件下组胺的产生主要与假单胞菌有关, 在室温(15~20 °C)条件下组胺的产生主要与肠杆菌有关。

目前, 大部分研究集中于金枪鱼贮藏过程中组胺的变化规律及产组胺菌的研究, 对于金枪鱼中其他几种生物胺和生物抗氧化剂对生物胺的影响及内源性组胺的研究报道较少。因此本实验以金枪鱼为研究对象研究了不同贮藏温度条件下金枪鱼组胺、尸胺、腐胺和酪胺含量

随时间的变化, 以及用姜精油作为生物抗氧化剂处理后对金枪鱼中生物胺生成的影响及组胺和反式尿刊酸的关系, 以期对金枪鱼的加工贮藏提供新的理论指导。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料

金枪鱼 浙江丰汇远洋渔业有限公司上海供应站。将买回的超低温速冻的金枪鱼块在真空包装状态下于4 °C冰箱中解冻6 h, 并切成一定体积的鱼块。

### 1.2 仪器与amp;设备

H-2050R台式高速冷冻离心机 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; LC-2010C HT高效液相色谱仪 日本岛津公司; 电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; BCD-252MHV冰箱 苏州三星电子; 电子分析天平、水浴锅、超声波清洗机、超净台、Kjeltec 8400 FOSS全自动凯氏定氮仪 福斯分析仪器(苏州)有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

将切割好的金枪鱼随机分成4组, 装入自封袋, 于不同温度条件下贮藏, 其中实验组III在贮藏前用2%的姜精油(将1 mL姜精油用20%的乙醇溶液定容至100 mL, 乙醇溶液用无菌水配制)喷淋处理。定期测定金枪鱼生物胺(组胺、尸胺、腐胺、酪胺)含量和菌落总数、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)值、K值等指标。实验设计如表1所示。

表1 实验组设计  
Table 1 Design of experimental groups

组别	I	II	III	IV
(处理)温度/°C	0	4	4 (2%姜精油)	15
测定时间间隔/d	2	2	2	1

#### 1.3.2 生物胺含量的测定

参考GB/T 20768—2006《鱼和虾中有毒生物胺的测定液相色谱-紫外检测法》<sup>[7]</sup>的方法测定, 略有修改。

#### 1.3.3 反式尿刊酸含量的测定

参考Zare等<sup>[8]</sup>的方法运用高效液相色谱法进行测定。

### 1.3.4 菌落总数的测定

参考GB 47892—2010《食品微生物学检验 菌落总数测定》<sup>[9]</sup>测定菌落总数, 每个稀释度做2个平行组。

### 1.3.5 TVB-N值的测定

参考SC/T 3032—2007《水产品中挥发性盐基氮的测定》<sup>[10]</sup>的方法, 根据半微量凯氏定氮原理利用自动凯氏定氮仪进行测定。

### 1.3.6 K值的测定

参考SC/T 3048—2014《鱼类鲜度指标K值的测定 高效液相色谱法》<sup>[11]</sup>的方法略有修改准确称取5 g剁碎的肉用高氯酸于低温条件下多次提取最后将提取的上清液合并, 并调节pH值至6.5, 于50 mL容量瓶定容, 用0.22 μm膜过滤待用。

高效液相色谱条件: 色谱柱VP-CDS C<sub>18</sub> (46 mm×150 mm, 5 μm), 采用pH 6.7的0.05 mol/L磷酸盐缓冲液平衡洗脱, 样品进样量为10 μL, 流速1 mL/min, 柱温30 °C, 检测波长254 nm。

### 1.4 数据处理分析

利用Origin 9.0软件绘制曲线, 用Excel 2010和SPSS软件进行实验数据处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 温度和姜精油对金枪鱼微生物的影响

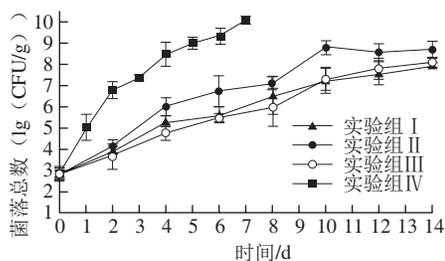


图1 贮藏期间金枪鱼菌落总数的变化

Fig. 1 Changes in aerobic bacterial count of tuna during storage

微生物指标是评价水产品品质和安全性的指标, 水产品中大部分品质指标变化与微生物紧密相关, 食品中大部分生物胺是由微生物生长代谢所产生的氨基酸脱羧酶催化而来, 实验中各实验组菌落总数变化由图1可知, 贮藏初期金枪鱼菌落总数为2.82 (lg (CFU/g)), 随着时间延长不同实验组菌落总数出现不同程度的增长, 其中实验组IV增长最为迅速, 到第1天时菌落总数为5.0 (lg (CFU/g)), 已超过国内金枪鱼生食标准<sup>[3]</sup>, 且在实验后期菌落总数一直保持快速增长状态, 实验组I和实验组II菌落总数的增长速率明显小于实验组IV, 分别于第6天和第8天超过6.0 (lg (CFU/g)), 实验组III的菌落总数显著低于实验组II ( $P < 0.05$ ), 在贮藏期为

0~9 d期间实验组III的菌落总数甚至低于实验组I, 说明姜精油能有效地抑制金枪鱼贮藏过程中微生物的生长, Cai Luyun等<sup>[12]</sup>在研究植物精油处理对红鼓鱼品质和生物胺影响时也得到类似结论, 姜精油的抑菌作用可能跟姜精油中的亲脂物质破坏了细胞的酶系统有关。

### 2.2 温度和姜精油对金枪鱼TVB-N值的影响

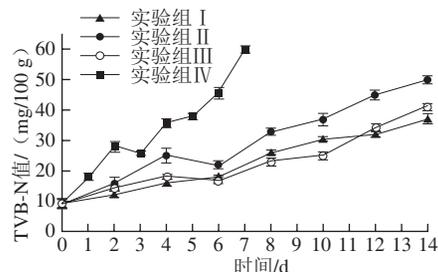


图2 贮藏期间金枪鱼TVB-N值的变化

Fig. 2 Changes in TVB-N value of tuna during storage

TVB-N值反映鱼肉中蛋白质的降解程度, 在贮藏过程中由于微生物生长繁殖和内源酶的作用金枪鱼中蛋白质降解为低级胺, TVB-N值在一定程度上反映了金枪鱼的品质变化, 同时蛋白质降解产生的游离氨基酸对生物胺的产生也具有重要影响。由图2可知, 贮藏初期金枪鱼TVB-N值为8.9 mg/100 g, 随时间延长不同实验组均出现不同程度增长, 实验组IV增长趋势最为明显, 到第2天时TVB-N值为28.1 mg/100 g超出了鱼肉二级鲜度 (25 mg/100 g) 范围, 到第7天时TVB-N值达到了60.3 mg/100 g此时金枪鱼完全腐败, 实验组I和实验组II与之相比增长速率相对缓慢, 分别于第8天和第4天超过鱼肉二级鲜度范围, 较高的温度给微生物提供了合适的生长环境使微生物的大量生长繁殖, 加速了金枪鱼蛋白质的降解过程, 产生大量游离氨基酸, 为氨基酸脱羧反应提供了大量的底物<sup>[13]</sup>, 同时微生物大量的繁殖活动产生大量的氨基酸脱羧酶, 促使了氨基酸的脱羧反应, 这一观点在本实验中对不同实验组在贮藏过程中生物胺累积量的关系中得到印证。

此外, 从实验组II和实验组III的结果看, 在第2天后实验组III TVB-N值显著低于实验组II ( $P < 0.05$ ), 在贮藏期为6~10 d时其TVB-N值甚至低于实验组I, 直到第10天其TVB-N值刚超过二级鲜度指标, 说明姜精油处理对金枪鱼蛋白质降解有一定抑制作用。

### 2.3 温度和姜精油对金枪鱼K值的影响

K值是评价鱼肉鲜度的重要指标, 一般认为新鲜鱼类K值在20%以内, 20%~40%为二级鲜度范围, 超过60%开始出现腐败, 金枪鱼贮藏过程中K值变化如图3所示, 可知新鲜金枪鱼K值为8.3%, 各实验组K值大小与时间呈正相关, 实验组IV增长趋势最为明显, 到第3天达到47.2%, 超过二级鲜度范围 ( $20% < K < 40%$ ),

实验组 I 和实验组 II  $K$  值增长速率相对缓慢, 其中实验组 II 增长速率高于实验组 I, 到第 4 天时实验组 II  $K$  值为 22.6% 超过一级鲜度范围, 而实验组 I 到第 6 天时  $K$  值仅为 18.4%, 由此可以看出, 温度对  $K$  值有较大影响, 且温度越高  $K$  值增长速率越快, 同时从实验组 III 的实验结果可以看出, 姜精油处理对  $K$  值增长具有显著抑制作用 ( $P < 0.05$ ), 在相同贮藏时间内其  $K$  值显著低于实验组 II, 到 10 d 时  $K$  值为 36.1% 尚未超过二级鲜度范围, 而此时实验组 II  $K$  值达到 46.8%。

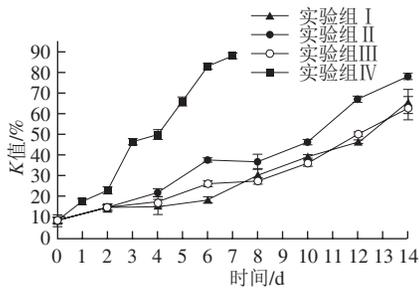


图 3 贮藏期间金枪鱼  $K$  值的变化  
Fig. 3 Changes in  $K$  value of tuna during storage

#### 2.4 温度和姜精油对生物胺含量的影响

金枪鱼在贮藏过程中随着鱼肉品质的劣变容易产生生物胺, 其生物胺的来源可分为两个途径<sup>[14]</sup>, 一是游离氨基酸在氨基酸脱羧酶的作用下反应而产生的, 如组胺、尸胺、腐胺和酪胺分别是由组氨酸、赖氨酸、鸟氨酸和酪氨酸通过脱羧反应形成; 二是通过醛、酮的氨化作用而产生的, 许多研究表明<sup>[6,14]</sup>食品中生物胺主要是在微生物产生的氨基酸脱羧酶作用下产生的。金枪鱼中生物胺含量的变化与其品质变化和安全性评价紧密相关, 表 2 是时间、温度对金枪鱼贮藏过程中生物胺含量的变化。

##### 2.4.1 组胺含量的变化

组胺是生物胺中毒性最强生物胺<sup>[15]</sup>, 也是金枪鱼中最主要的生物胺, 由表 2 可知, 在相同温度和时间条

件下金枪鱼组胺含量远高于其他生物胺的含量, 其含量的测定对评价金枪鱼的安全性有着重要影响, 如表 2 所示, 新鲜金枪鱼组胺含量为 14.89 mg/kg, 于不同温度条件下贮藏的金枪鱼组胺含量随着时间的延长而增长, 且温度越高组胺含量增长速率越快。实验组 I 和实验组 II 中金枪鱼组胺含量在贮藏初期增长相对较慢, 越到后期其增长速率越快, 分别在第 8 天和第 6 天后组胺含量出现明显增长, 并分别于第 14 天和第 10 天达到国内生食金枪鱼规定<sup>[3]</sup>极限值, 而实验组 IV 在实验初期组胺含量的增加就表现出较大的增长速率, 到第 4 天时组胺含量已达到 110.31 mg/kg, 早已超出规定限值 (90 mg/kg), 由此可见温度对金枪鱼生物胺的产生有较大影响, 刘书臣等<sup>[5]</sup>也曾得到过类似的结论。这可能是因为组氨酸脱羧酶的产生主要来源于微生物的生长代谢活动, 在低温环境中微生物代谢缓慢, 调整期延长, 在实验初期微生物将游离氨基酸作为氮源, 用于自身的生长繁殖所致, 随着贮藏温度的升高微生物的生长繁殖变得活跃, 从而产生较多的组氨酸脱羧酶, 同时温度对组氨酸脱羧酶活性的影响也进一步催化了组胺的产生, 另一方面, 较高的贮藏温度使金枪鱼蛋白质的分解加速, 而产生较多的游离氨基酸也可能导致促进组氨酸脱羧反应, 赵中辉等<sup>[1]</sup>研究发现 20 °C 条件下贮藏的鲑鱼在 0~24 h 内游离组氨酸不断增加。

从实验组 II 和实验组 III 来看, 在 4 °C 贮藏条件下, 姜精油处理对减少组胺的产生有一定促进作用, 与实验组 II 相比, 实验组 III 组胺含量显著低于实验组 II, 在贮藏第 10 天后实验组 III 组胺含量为 62.43 mg/kg, 而此时实验组 II 的组胺含量达到 82.33 mg/kg, 已接近国内规定<sup>[3]</sup>上限值。这可能是因为姜精油具有广谱抑菌杀菌作用, 对金枪鱼中肠杆菌等产组胺菌起到了抑制作用, 减少了组氨酸脱羧酶的产生, 从而减少了组胺的产生, 这一点在本次实验对菌落总数的测定中得到了印证。姜李雁等<sup>[16]</sup>对比研究了不同抗氧化剂对金枪鱼肉冻藏过程中组胺的抑制作用, 认为抗氧化剂可以抑制甚至杀死

表 2 贮藏过程中金枪鱼组胺、酪胺、腐胺和尸胺含量变化

Table 2 Changes in the contents of histamine, tyramine, putrescine and cadaverine in tuna during storage

贮藏时间/d	组胺含量/(mg/kg)				酪胺含量/(mg/kg)				腐胺含量/(mg/kg)				尸胺含量/(mg/kg)			
	实验组 I	实验组 II	实验组 III	实验组 IV	实验组 I	实验组 II	实验组 III	实验组 IV	实验组 I	实验组 II	实验组 III	实验组 IV	实验组 I	实验组 II	实验组 III	实验组 IV
0	14.89±0.92 <sup>a</sup>	14.89±0.82 <sup>a</sup>	14.89±0.82 <sup>a</sup>	14.89±0.82 <sup>a</sup>	3.72±0.77 <sup>a</sup>	3.72±0.77 <sup>a</sup>	3.72±0.77 <sup>a</sup>	3.72±0.77 <sup>a</sup>	13.43±1.30 <sup>a</sup>	13.43±1.30 <sup>a</sup>	13.43±1.30 <sup>a</sup>	13.43±1.30 <sup>a</sup>	7.91±0.82 <sup>a</sup>	7.91±0.82 <sup>a</sup>	7.91±0.82 <sup>a</sup>	7.91±0.82 <sup>a</sup>
1				28.75±0.93				5.11±0.15				16.32±0.19				15.09±2.85
2	18.23±1.17 <sup>a</sup>	25.45±0.36 <sup>b</sup>	19.26±0.66 <sup>a</sup>	40.32±0.66 <sup>c</sup>	4.16±0.69 <sup>b</sup>	4.91±0.22 <sup>b</sup>	5.00±0.41 <sup>b</sup>	8.63±0.33 <sup>b</sup>	13.24±1.45 <sup>a</sup>	16.13±0.54 <sup>b</sup>	14.26±0.19 <sup>b</sup>	16.52±1.34 <sup>a</sup>	13.21±1.47 <sup>b</sup>	13.87±0.24 <sup>b</sup>	13.11±0.11 <sup>b</sup>	27.31±0.30 <sup>b</sup>
3				78.71±0.75				7.82±0.82				16.46±0.19				26.51±0.42
4	24.41±0.39 <sup>d</sup>	32.73±0.79 <sup>b</sup>	25.32±0.27 <sup>a</sup>	110.31±0.81 <sup>e</sup>	5.89±0.32 <sup>b</sup>	5.66±0.21 <sup>b</sup>	5.52±0.50 <sup>b</sup>	10.21±0.19 <sup>b</sup>	15.26±0.69 <sup>b</sup>	14.6±0.43 <sup>b</sup>	15.73±1.34 <sup>b</sup>	17.91±0.72 <sup>a</sup>	12.21±0.30 <sup>b</sup>	16.54±0.16 <sup>b</sup>	14.32±0.53 <sup>b</sup>	44.62±5.98 <sup>b</sup>
5				129.85±0.74				12.11±0.46				27.91±0.07				51.07±0.36
6	28.25±1.99 <sup>e</sup>	30.28±0.89 <sup>b</sup>	27.96±0.56 <sup>b</sup>	135.40±0.38 <sup>e</sup>	5.47±0.19 <sup>b</sup>	6.34±0.65 <sup>b</sup>	6.13±0.31 <sup>b</sup>	14.63±0.79 <sup>b</sup>	14.84±2.90 <sup>b</sup>	14.92±1.60 <sup>b</sup>	13.37±0.19 <sup>b</sup>	29.49±0.85 <sup>a</sup>	17.05±1.98 <sup>bc</sup>	18.21±0.28 <sup>b</sup>	16.73±0.03 <sup>b</sup>	41.55±4.80 <sup>b</sup>
7				166.68±0.89				16.24±0.72				28.83±0.11				61.96±0.49
8	29.26±0.57 <sup>e</sup>	52.96±0.70 <sup>d</sup>	37.25±0.93 <sup>b</sup>		7.22±0.27 <sup>b</sup>	7.89±0.19 <sup>b</sup>	7.91±0.20 <sup>b</sup>		17.33±1.89 <sup>ab</sup>	16.6±1.45 <sup>bc</sup>	16.13±0.72 <sup>a</sup>		18.73±0.27 <sup>b</sup>	22.27±0.70 <sup>a</sup>	18.82±0.54 <sup>b</sup>	
10	55.81±2.01 <sup>e</sup>	82.33±0.28 <sup>d</sup>	62.43±1.02 <sup>b</sup>		8.73±0.65 <sup>b</sup>	10.76±0.53 <sup>b</sup>	9.63±0.81 <sup>b</sup>		15.96±3.29 <sup>b</sup>	17.48±1.29 <sup>b</sup>	16.53±0.07 <sup>b</sup>		20.41±2.01 <sup>b</sup>	27.69±0.46 <sup>b</sup>	21.01±0.14 <sup>b</sup>	
12	62.61±0.24 <sup>e</sup>	120.19±0.16 <sup>d</sup>	81.66±0.39 <sup>b</sup>		9.96±0.31 <sup>b</sup>	10.98±0.33 <sup>b</sup>	11.01±0.37 <sup>b</sup>		17.68±1.67 <sup>b</sup>	17.46±0.60 <sup>b</sup>	16.89±0.85 <sup>b</sup>		26.75±0.24 <sup>b</sup>	38.39±0.39 <sup>b</sup>	29.16±0.07 <sup>b</sup>	
14	98.24±0.01 <sup>e</sup>	135.17±0.24 <sup>d</sup>	110.21±0.46 <sup>b</sup>		9.83±0.26 <sup>b</sup>	11.26±0.37 <sup>b</sup>	10.86±0.66 <sup>b</sup>		17.13±0.62 <sup>b</sup>	17.91±0.73 <sup>b</sup>	16.24±0.10 <sup>b</sup>		35.65±0.36 <sup>b</sup>	52.12±0.71 <sup>b</sup>	38.76±0.15 <sup>b</sup>	

注: 同行肩标字母不同表示显著性差异 ( $P < 0.05$ )。

金枪鱼中的产组胺菌，同时生物抗氧化剂可延缓金枪鱼脂肪氧化和颜色褐变。Cai Luyun等<sup>[12]</sup>研究了植物精油处理对红鼓鱼品质和生物胺的影响，也得出天然植物精油处理对生物胺的产生有显著抑制作用，同时能有效地抑制微生物生长，保持良好的感官品质。

#### 2.4.2 酪胺含量的变化

酪胺是由酪氨酸脱羧酶的作用下经脱羧反应而形成的，其毒性仅次于组胺，酪胺中毒主要表现为高血压症状和偏头疼。酪胺含量的测定在金枪鱼保鲜研究中并不多见，其原因可能是酪胺在金枪鱼中含量一般并不足以超过规定限量，然而有许多研究<sup>[17-20]</sup>认为生物胺的毒性有时会起到协同作用即有些生物胺的存在可使其他生物胺的毒性增强，如腐胺和尸胺的存在可增强组胺和酪胺的毒性，这是因为二胺的存在抑制了单胺的代谢<sup>[21]</sup>，因此酪胺也常作为一些水产品的安全性评价指标。各实验组在贮藏过程中酪胺的变化由表2可知，在整个贮藏过程中金枪鱼酪胺含量始终处于较低水平且变化并不明显，从实验组III可以看出姜精油处理对金枪鱼酪胺含量并无显著效果，只有在实验组IV贮藏条件下金枪鱼酪胺有所增加，但直至金枪鱼出现明显腐败时酪胺含量仍只有10.21 mg/kg，远低于有关规定标准（欧盟规定鲭科鱼酪胺含量为100~800 mg/kg），这可能是因为金枪鱼本身游离酪氨酸含量较低，在酪胺的生成反应中受到底物的限制，其次，pH值是影响酪氨酸脱羧酶活性的重要因素，一般氨基酸脱羧酶在酸性环境下具有较高活性，而金枪鱼在贮藏过程中的pH值一般在6~7范围内<sup>[21]</sup>，金枪鱼的偏中性环境也在一定程度上抑制了酪氨酸脱羧酶的活性。

#### 2.4.3 尸胺和腐胺含量的变化

尸胺和腐胺其毒性弱于组胺和酪胺但其也被列为是食品中的毒胺，且与水产品贮藏过程中产生的不良气味紧密相关。孟凌玉<sup>[22]</sup>、史策<sup>[23]</sup>等在对虾头酶解产物风味成分变化的研究中发现，虾头酶解过程中不良气味主要含氮物质为尸胺和腐胺，因此尸胺和腐胺也常作为一些水产品的鲜度评价指标。不同温度条件下金枪鱼尸胺和腐胺含量随时间的变化如表2所示，贮藏初期金枪鱼尸胺和腐胺的含量均处于较低水平，在整个贮藏过程中随着时间的延长出现不同程度增长，温度越高增长速率越快。实验组 I 和实验组 II 在贮藏期为0~10 d时尸胺含量增长相对较慢，在第10天后出现快速增长，到14 d时分别增长至35.65 mg/kg和52.12 mg/kg，而实验组IV中金枪鱼从实验开始便出现快速增长，到第7天时尸胺含量已增长至61.96 mg/kg，这与实验组IV在贮藏过程中微生物的快速增长密切相关，在温度较高条件下，微生物生长活跃产生大量的赖氨酸脱羧酶。

对于腐胺，由表2可知，实验组 I 和实验组 II 贮藏条件下的金枪鱼腐胺含量增加不明显，实验组 II 中金枪鱼腐胺含量稍高于实验组 I，但实验前期差异性并不显著，直到第8天后才出现显著差异，到14 d时腐胺含量分

别为17.91 mg/kg和17.13 mg/kg。而实验组IV在贮藏期为0~4 d时腐胺增长相对缓慢，在第4~5天出现急剧增长，之后腐胺增长速率放缓，同时从实验组III的实验结果来看，姜精油处理对腐胺的影响不明显，但能有效地减少贮藏过程中尸胺的增长，与实验组 II 相比尸胺含量存在差异显著，经姜精油处理的金枪鱼到14 d时尸胺含量为38.7 mg/kg，而此时实验组 II 尸胺含量为52.1 mg/kg。这是因为姜精油抑制了大部分微生物的生长繁殖，从而减少了因微生物代谢而产生的氨基酸脱羧酶，齐凤生等<sup>[24]</sup>在研究中用生物保鲜剂处理海湾扇贝时，发现生物保鲜剂对尸胺、腐胺有显著抑制作用。

#### 2.5 温度对组胺与反式尿刊酸含量的影响

食用金枪鱼而引起的组胺中毒在报道中已屡见不鲜，然而有一些案例显示患者摄入的金枪鱼组胺未超过有关规定限值，这种现象的发生可能是金枪鱼中某些物质的存在增强了组胺的毒性，如尸胺、腐胺等二胺或多胺，同时也有可能是某些物质转化成组胺，如反式尿刊酸。反式尿刊酸是游离组氨酸在组氨酸裂解酶的作用下将产生的，反式尿刊酸在一定条件下会转化为组胺，因此测定贮藏过程中反式尿刊酸的含量有助于进一步了解金枪鱼在贮藏过程中组胺的来源<sup>[25-27]</sup>。

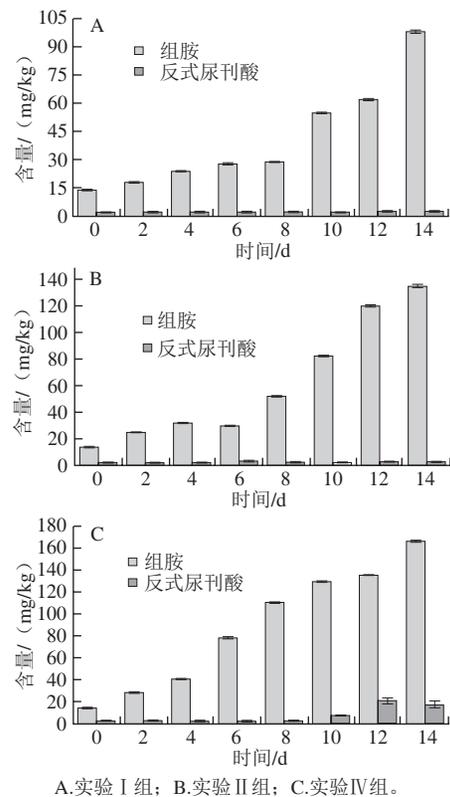


图4 贮藏期间金枪鱼组胺和反式尿刊酸含量的变化

Fig. 4 Changes in the contents of histamine and *trans* urocanic acid in tuna during storage

图4是不同温度条件下组胺和反式尿刊酸含量随时间的变化，实验组 I 和实验组 II 在整个贮藏过程中反式尿

刊酸的含量变化不大,其含量在2~3 mg/kg之间波动,组胺含量分别在第6天和第8天出现加速增长,此时反式尿刊酸依然保持在低水平状态,实验组IV在贮藏初期反式尿刊酸含量变化不大,到第4天时反式尿刊酸含量从2.19 mg/kg增加到2.56 mg/kg,虽然在第4天后出现急剧增长,到第6天增长至20.87 mg/kg,但与实验组IV贮藏条件下金枪鱼组胺的增长趋势和含量相比,反式尿刊酸的含量仍属于低水平状态,由此可以得出的结论是,低温贮藏过程中金枪鱼反式尿刊酸对组胺累积量影响不大。

## 2.6 相关性分析

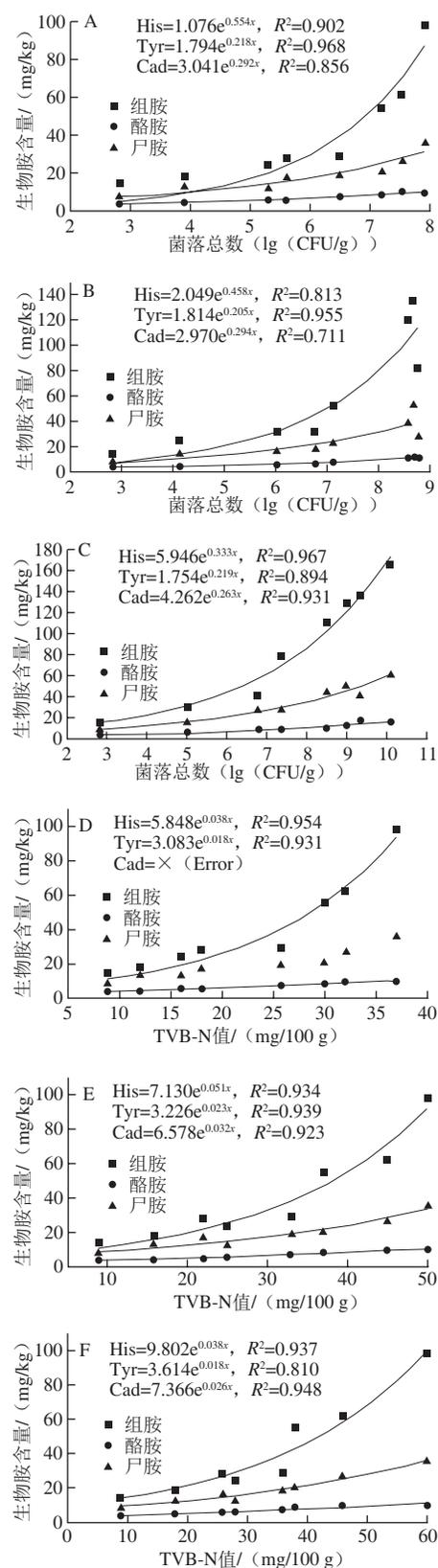
表3 生物胺、反式尿刊酸含量与微生物的相关性

Table 3 Correlations of biogenic amines with microbial quantity, TVB-N value, K value and trans urocanic acid content

生物胺	菌落总数			TVB-N值			K值			反式尿刊酸含量		
	0℃	4℃	15℃	0℃	4℃	15℃	0℃	4℃	15℃	0℃	4℃	15℃
组胺含量	0.842**	0.832*	0.942**	0.916**	0.957**	0.949	0.980**	0.960**	0.981**	0.884**	0.630	0.759*
酪胺含量	0.964**	0.945**	0.942**	0.981**	0.965**	0.945**	0.934**	0.935**	0.955**			
尸胺含量	0.884**	0.823*	0.944**	0.937**	0.951**	0.949**	0.980**	0.972**	0.905**			
腐胺含量	0.912**	0.823*	0.824*	0.898**	0.878**	0.871**	0.804*	0.821*	0.923**			
反式尿刊酸含量	0.811*	0.670	0.662	0.834*	0.632	0.801*	0.884**	0.799*	0.841**			

注:\*.显著相关( $P < 0.05$ );\*\*.极显著相关( $P < 0.01$ ); $n=8$ 。

有研究表明水产品贮藏过程中生物胺含量变化与其感官及品质指标密切相关,可作为评价水产品鲜度的参考指标<sup>[28-30]</sup>,根据以上分析结果,对菌落总数、TVB-N值、K值和生物胺及反式尿刊酸含量进行皮尔逊(Pearson)相关系数分析,以确定金枪鱼中生物胺含量与菌落总数、TVB-N值和K值的相关性,及组胺与反式尿刊酸之间的关系,其分析结果如表3所示,在0、4℃和15℃条件下贮藏的金枪鱼其生物胺含量与菌落总数、TVB-N值和K值均表现出显著相关性( $r$ 值在0.804~0.981之间),从不同温度条件下生物胺与菌落总数、TVB-N值、K值相关系数之和来看,组胺和尸胺含量与K值相关性最强,其相关系数之和分别为 $\sum r=2.921$ 和 $\sum r=2.857$ ,酪胺和腐胺与TVB-N值相关性最强,其相关系数之和分别为 $\sum r=2.891$ 和 $\sum r=2.647$ ;从不同温度条件下生物胺与菌落总数相关系数之和来看,生物胺与菌落总数相关性系数大小顺序为:酪胺( $\sum r=2.851$ )>尸胺( $\sum r=2.651$ )>组胺( $\sum r=2.616$ )>腐胺( $\sum r=2.559$ ),相关系数越大说明两者之间相关性越强,由此可以得出与上述分析类似结论,金枪鱼中生物胺的产生与微生物和蛋白质的分解紧密相关,同时组胺、酪胺、尸胺、腐胺含量均与TVB-N值、K值和菌落总数表现出高度相关性,因此,可将这4种生物胺作为金枪鱼特征生物胺,用于评价金枪鱼新鲜度的参考指标;反式尿刊酸含量与K值相关性稍强而与菌落总数和TVB-N值相关性较弱;组胺与反式尿刊酸含量在0、4℃和15℃的相关系数 $r$ 分别为0.884、0.630和0.759,即两者之间相关性相对较弱,尤其在4℃时两者之间表现出不相关性,这进一步印证了反式尿刊酸含量对组胺含量的影响。



A、B、C分别为0、4、15℃条件下生物胺与菌落总数回归分析;

D、E、F分别为0、4、15℃条件下生物胺与TVB-N值回归分析。

图5 生物胺指标与菌落总数和TVB-N值之间的回归模型

Fig. 5 Regression models of biogenic amine vs. aerobic plate count and TVB-N value

为进一步明确金枪鱼中主要生物胺含量与菌落总数和TVB-N值之间的内在联系,分别以菌落总数和TVB-N值为自变量,以组胺、酪胺和尸胺为因变量进行回归分析,其分析结果由图5可知,除0℃条件下酪胺与TVB-N值回归拟合分析出现错误外(这可能是实验中数据采集差异所致),其他条件下生物胺含量分别与菌落总数和TVB-N值均表现出很好的拟合度,其回归系数 $R^2$ 范围为0.71~0.96,同时回归模型差异显著( $P<0.05$ ),从不同温度条件下生物胺含量与菌落总数回归系数之和看,酪胺( $\sum R^2=2.81$ )>组胺( $\sum R^2=2.68$ )>尸胺( $\sum R^2=2.50$ ),从不同温度条件下生物胺含量与TVB-N值回归系数之和可以看出,在该模型下组胺的回归性最好,其 $\sum R^2=2.82$ ,其次为酪胺。由此表明,组胺、酪胺、尸胺含量与菌落总数和TVB-N值关系密切,它们之间可能存在某种重要的对应关系,鉴于腐胺在金枪鱼贮藏过程中含量低、毒性小,因此在回归分析中未予考虑。

### 3 结论

不同温度条件下金枪鱼组胺、尸胺、腐胺、酪胺含量均出现不同程度的增长趋势,且贮藏温度对生物胺生成的影响很大,温度越高生物胺的产生速率越快。组胺是金枪鱼贮藏过程中最主要的生物胺,其次是尸胺、腐胺,而酪胺在金枪鱼贮藏过程中的含量较低。生物抗氧化剂(姜精油)对生物胺的产生有一定的抑制作用,这主要是姜精油抑制了有关产组胺菌而产生的结果,同时生物抗氧化剂能有效地维持金枪鱼感官,延缓蛋白质和核苷酸分解,因此生物抗氧化剂在金枪鱼保鲜中的应用具有较好的前景。微生物生长和蛋白质降解对金枪鱼生物胺产生有较大影响,生物胺含量与菌落总数、TVB-N值和K值均表现出显著相关性(相关系数 $r$ 为0.804~0.981)。不同温度条件下反式尿刊酸含量始终处于较低水平状态,即使在较高温度(15℃)条件下反式尿刊酸的累积量增加仍不明显,从相关性分析结果看,反式尿刊酸含量与组胺含量相关性较弱,说明反式尿刊酸含量对组胺的产生作用较小。生物胺含量与菌落总数、K值和TVB-N值表现出高度相关性可将其作为金枪鱼新鲜度的参考指标,且组胺、酪胺、尸胺含量与菌落总数和TVB-N值之间存在重要对应关系,其具体模型有待进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 赵中辉. 水产品贮藏中生物胺的变化及组胺形成机制的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 14.
- [2] PRESTER L. Biogenic amines in fish, fish products and shellfish: a review[J]. Food Additives and Contaminants-Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment, 2011, 28(11): 1547-1560. DOI:10.1080/19440049.2011.561599.
- [3] 全国水产标准化技术委员会. 生食金枪鱼: SC/T 3117—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [4] TAILOR S A, SHULMAN K I, WALKER S E. Hypertensive episode associated with phenelzine and tap beer—a reanalysis of the role of pressor amines in beer[J]. Journal of Clinical Psychopharmacology, 1994, 14(1): 5-14. DOI:10.1097/00004714-199402000-00002.
- [5] 刘书臣, 廖明涛, 赵巧灵, 等. 不同贮藏温度下大目金枪鱼鲜度及组胺变化[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(5): 213-218. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2013.05.015.
- [6] 蒋倩倩. 不同贮藏温度下鲈鱼组胺及产组胺菌的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012: 50.
- [7] 国家质量监督检验检疫总局. 鱼和虾中有毒生物胺的测定 液相色谱-紫外检测法: GB/T 20768—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [8] ZARE D, MUHAMMAD K, BIN B M H, et al. Development and validation of an ion-pair chromatographic method for simultaneous determination of *trans*- and *cis*-urocanic acid in fish samples[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1256(21): 144-149. DOI:10.1016/j.chroma.2012.07.083.
- [9] 卫生部. 食品微生物学检验菌落总数测定: GB/T 4789.2—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [10] 全国水产标准化委员会水产加工分技术委员会. 鱼类鲜度指标K值的测定 高效液相色谱法: SC/T 3048—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [11] 全国水产标准化委员会水产加工分技术委员会. 水产品中挥发性盐基氮的测定: SC/T 3032—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [12] CAI L Y, CAO A L, LI Y C, et al. The effects of essential oil treatment on the biogenic amines inhibition and quality preservation of red drum (*Sciaenops ocellatus*) fillets[J]. Food Control, 2015, 56: 1-8. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.03.009.
- [13] 孟勇, 张阳, 黄鸿兵, 等. 中华绒螯蟹在不同温度条件下贮藏过程中生物胺的变化[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 331-335. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201316068.
- [14] KIM M K, MAH J H, HWANG H J. Biogenic amine formation and bacterial contribution in fish, squid and shellfish[J]. Food Chemistry, 2009, 116(1): 87-95. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.02.010.
- [15] 刘景, 任婧, 孙克杰. 食品中生物胺的安全性研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 322-326.
- [16] 姜李雁, 王霞, 王佩, 等. 抗氧化剂对金枪鱼肉冻藏过程中组胺的抑制作用[J]. 食品科学, 2011, 32(4): 255-257.
- [17] SINGH V P, PATHAK V, VERMA A K. Fermented meat products: organoleptic qualities and biogenic amines—a review[J]. American Journal of Food Technology, 2012, 7(5): 278-288. DOI:10.3923/ajft.2012.278.288.
- [18] HERNÁNDEZ-ORTE P, LAPEÑA A C, PEÑA-GALLEGOA A, et al. Biogenic amine determination in wine fermented in oak barrels: factors affecting formation[J]. Food Research International, 2008, 41(7): 697-706. DOI:10.1016/j.foodres.2008.05.002.
- [19] RIO B D, REDRUELLO B, LINARES D M, et al. The dietary biogenic amines tyramine and histamine show synergistic toxicity towards intestinal cells in culture[J]. Food Chemistry, 2016, 218: 249-255. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.09.046.
- [20] LOIZZO M R, SPIZZIRRI U G, BONESI M, et al. Influence of packaging conditions on biogenic amines and fatty acids evolution during 15 months storage of a typical spreadable salami ('Nduja')[J]. Food Chemistry, 2016, 213: 115-122. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.06.061.

- [21] SHAH P, SWIATLO E. A multifaceted role for polyamines in bacterial pathogens[J]. *Molecular Microbiology*, 2008, 68(1): 4-16. DOI:10.1111/j.1365-2958.2008.06126.
- [22] 孟凌玉. 虾头酶解产物微生物混合发酵工艺及其风味成分的变化[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2013: 46-58.
- [23] 史策. 鲢鱼尸僵及贮藏过程中ATP关联物及生化特性变化规律的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015: 89-90.
- [24] 齐凤生, 张浩杰, 刘红英, 等. 生物保鲜剂对冷藏条件下海湾扇贝品质变化与生物胺相关性的研究[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(7): 167-172. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.027.
- [25] EZZAT M A, ZARE D, KARIM R, et al. *Trans*- and *cis*-urocanic acid, biogenic amine and amino acid contents in ikan pekasam (fermented fish) produced from Javanese carp (*Puntius gonionotus*) and black tilapia (*Oreochromis mossambicus*)[J]. *Food Chemistry*, 2015, 172(8): 893-899. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.09.158.
- [26] ZARE D, MUHAMMAD K, BEJO M H, et al. Determination of *trans*- and *cis*-urocanic acid in relation to histamine, putrescine, and cadaverine contents in tuna (*Auxis thazard*) at different storage temperatures[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(2): T479-T483. DOI:10.1111/1750-3841.12752.
- [27] ZARE D, MUHAMMAD K, BEJO M H, et al. Changes in urocanic acid, histamine, putrescine and cadaverine levels in Indian mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) during storage at different temperatures[J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1/2/3/4): 320-325. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.12.040.
- [28] 雷志方, 谢晶, 高磊, 等. 不同冷藏温度条件下金枪鱼保鲜效果的分析比较[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(19): 312-317. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.19.055.
- [29] 魏延玲, 孟勇, 田甜, 等. KCl部分替代NaCl腌制对风干鲈鱼中生物胺的抑制作用[J]. *食品科学*, 2014, 35(3): 90-95. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201403019.
- [30] 包玉龙, 汪之颖, 李凯凤, 等. 冷藏和冰藏条件下鲫鱼生物胺及相关品质变化的研究[J]. *中国农业大学学报*, 2013, 18(3): 157-162.