

六类鱼制品中生物胺的 HPLC 法测定

曾萍^{1,2}, 黄文玲¹, 张友胜¹, 张业辉¹, 刘学铭¹, 程镜蓉¹, 汪婧瑜¹

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 针对不同类型的鱼制品建立同时检测腐胺、尸胺、精胺、亚精胺、酪胺、苯乙胺、组胺和色胺 8 种生物胺含量的高效液相色谱 (HPLC) 法。应用该方法, 测定了干燥制品、油炸制品、烘烤制品、发酵制品、混揉制品以及萃取制品 6 类鱼干制品中的生物胺含量。结果显示, 萃取制品-鱼油中未检测出生物胺, 其余 5 类产品中生物胺含量最高的为发酵制品 (73.42~70.59 mg/kg) 和混揉制品 (55.48~49.88 mg/kg), 其次为油炸制品 (17.72~14.32 mg/kg), 而鱼干制品 (5.28~5.17 mg/kg) 和烘烤制品 (4.75~4.69 mg/kg) 中的生物胺含量相对较少; 另外, 尸胺、组胺、精胺和亚精胺四种生物胺为除萃取制品之外的 5 类鱼制品中普遍存在的 4 种生物胺成分; 其中尸胺是鱼制品中变化最大、影响最为明显的单体生物胺, 检测产品中尸胺含量有利于监控、评判鱼干制品的质量。

关键词: 鱼制品; 生物胺; HPLC; 检测

文章编号: 1673-9078(2018)06-237-243

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.6.033

Determination of Biogenic Amines in Six Fish Products by High Performance Liquid Chromatography

ZENG Ping^{1,2}, HUANG Wen-ling¹, ZHANG You-sheng¹, ZHANG Ye-hui¹, LIU Xue-ming¹, CHENG Jing-rong¹, WANG Jing-yu¹

(1. Sericulture & Agri-food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A method of high performance liquid chromatography (HPLC) was established for simultaneous determination of eight biogenic amines in six fish products including putrescine, cadaverine, spermine, spermidine, tyramine, phenethylamine, histamine and tryptamine for different types of fish products. This method was used to determine the content of biogenic amines in dry products, fried products, baking products, fermentation products, mixed products and extraction products. The results showed that no biogenic amines were detected in extraction products of fish oil. The highest content of biogenic amines in other five products was fermentation products (73.42~70.59 mg/kg) and mixed massaging products (55.48~49.88 mg/kg), followed by fried products (17.72~14.32 mg/kg), and relatively low content in dried fish (5.28~5.17 mg/kg) and baking products (4.75~4.69 mg/kg). In addition, cadaverine, histamine, spermine and spermidine were the common biogenic amines in five types of fish products besides extraction product, and cadaverine was the most variable and most obvious impact of monomer biogenic amine in all fish products. Consequently, detecting the content of cadaverine in products was helpful to monitor and evaluate the quality of the dried fish products.

Key words: fish products; biogenic amines; high performance liquid chromatography; determination

鱼制品是指以鱼为原料, 添加或不添加辅料, 经

收稿日期: 2018-01-31

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017A040405038、2016A040403080); 广州市科技计划项目 (201803020024、201704020081)

作者简介: 曾萍 (1995-), 女, 在读硕士, 研究方向: 天然产物和水产品加工

通讯作者: 张友胜 (1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 天然产物和水产品加工

相应加工工艺生产的鱼加工产品的总称, 包括即食和非即食产品^[1]。按产品形态可分固态 (鱼片、鱼干、鱼丸和鱼香肠等)、液态 (鱼露和鱼油) 和酱态 (鱼子酱和鱼膏) 三类; 按加工方式可分为干燥制品 (鱼干)、油炸制品 (烤鱼片和油炸鱼罐头)、烘烤制品 (烤鱼片)、发酵制品 (鱼露)、混揉制品 (鱼豆腐、鱼丸和鱼香肠) 以及萃取制品 (鱼油) 等六大类型。由于鱼制品具备生物胺形成所需要的丰富的前体物质 (氨基酸), 所以

鱼制品中的生物胺种类和含量可以作为衡量此类食品新鲜度和质量高低的一个重要指标^[2,3]。若某原料产品中某种生物胺或者生物胺总量过高则说明其可能受到具有氨基酸脱羧酶活性的微生物如链球菌属、杆菌属、梭菌属、埃希氏菌属、变形菌属、克雷伯氏菌属、假单胞菌属和沙丁氏菌属等的污染^[4-6],因此生物胺是鱼制品质量高低的一个重要衡量指标。

生物胺是一类具有生物活性的低分子含氮有机化合物的总称^[7,8]。适量的生物胺对人体的各种生理机能具有调节作用,只有在体内积聚达到高水平或摄入量很高时才具有毒性^[9-11]。目前应用于食品中生物胺含量测定的方法主要有高效液相色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、毛细管电泳法和基质分散固相萃取-亲水作用色谱-串联质谱法等^[12-14],最常见的方法仍为高效液相色谱法。

由于不同鱼制品中的原料、加工方式以及加工环境和贮藏条件的不尽相同,其生物胺种类和含量可能有明显区别,但目前鲜有学者对此进行研究。尽管食品安全国家标准《动物性水产制品(GB 10136-2015)》规定了盐渍鱼(高组胺鱼类)中组胺含量要求 ≤ 40 mg/100 g,其它海水鱼类要求 ≤ 20 mg/100 g,且规定了生物胺的检测按照《GB/T 5009.208-2008 食品中生物胺含量的测定》方法进行,但该方法针对的是所有食品中生物胺的检测,就鱼制品中生物胺检测而言,方法显得太粗糙,尤其是在样品前处理和生物胺衍生步骤中的误差较大。为此,本文在参考《GB/T 5009.208-2008 食品中生物胺含量的测定》的基础上,建立了鱼制品中8种生物胺同时检测的HPLC的检测方法,同时对6类鱼制品中的8种生物胺进行了测定,以便为鱼制品中生物胺的检测、产品监控以及今后相关标准的修(制)订提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

试剂:氢氧化钠、碳酸氢钠、盐酸、三氯乙酸、正丁醇、氯化钠、三氯甲烷、丙酮均为分析纯;正己烷、甲醇为色谱纯;电阻率为18.2 M Ω .cm的超纯水。

标准品: β -苯乙胺(β -phenyl ethylamine, β -PHE, 纯度 $>98\%$);腐胺(putrescine, PUT, 纯度 $>98\%$);尸胺(cadaverine, CAD, 纯度 $>98\%$);组胺(histamine, HIS, 纯度 $>97\%$);酪胺(tyramine, TYR, 纯度 $>98\%$);亚精胺(spermidine, SPD, 纯度 $>97\%$);精胺(spermine, SPM, 纯度 $>97\%$);色胺(tryptamine, Try, 纯度 $>99\%$);丹磺酰氯(dansylchloride, DnS-Cl, 纯度 $>95\%$);1,7-

二氨基庚烷(1,7-diaminoheptane, 1,7-DH, 纯度 $>98\%$) (内标)。以上标准品均购于sigma公司。

样品:从市场上购买了6类鱼制品共13个样品,包括2个鱼干制品(鲢鱼干和鳕鱼丝各1个)、油炸制品3个(鲛鱼罐头、辣味小杂鱼仔和金枪鱼罐头各1个)、烧烤制品2个(马面鲷烤鱼片和鲑鱼烤鱼片各1个)、发酵制品2个(鱼露2种)、混揉制品3个(鱼豆腐、鱼丸和鱼香肠各1种)以及萃取制品1个(鱼油)等类型。

1.2 仪器与设备

TG16-WS 型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;PRACTOM2102-1CN 型电子天平,广州市深华生物技术有限公司;KB3 型试管振荡仪,海门市其林贝尔仪器制造有限公司;Milli-Q Integral 5 型超纯水系统,Merck Millipore/德国;KDB-12 多功能氮吹仪,青岛科迪博电子科技有限公司;HWS-26 型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;LC1200 高效液相色谱,美国安捷伦公司;SB-C18 柱(4.6 \times 250 mm, 5 μ m),化学工作站。

1.3 方法

参考GB/T 5009.208-2008 食品中生物胺含量的测定。实验原理为以1,7-二氨基庚烷为内标,以三氯乙酸为提取溶剂,以丹磺酰氯为衍生剂,外标法定量测定。

1.3.1 标准溶液及试剂的制备

标准溶液:准确称量上述标准品,用超纯水配制的0.1 mol/L HCl 作为溶剂,配制成1 g/L 的单标,4 $^{\circ}$ C 冰箱保存。

饱和NaHCO₃溶液:用超纯水溶解碳酸氢钠,使溶液达到饱和,取上清液。

氢氧化钠-碳酸氢钠缓冲溶液体系(pH 9.5):把1 mol/L NaOH 加入饱和NaHCO₃ 溶液中,调节pH 值至9.5。

丹磺酰氯衍生化试剂:准确称取丹磺酰氯,用丙酮作为溶剂,配成浓度为10 mg/mL 的溶液,-20 $^{\circ}$ C 冰箱避光保存。

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 样品前处理

经多种样品前处理方式比较,最终确定样品前处理方法如下:对固体样品而言,分别取2~5 个独立包装产品(样品重量不少于200 g)中的所有固体原料(包括制品中的调味原料,不包括其中的溶液),用绞碎机重复绞碎2 次,混匀;对液体和膏状产品(包括鱼油)

而言,直接将2~5个独立包装产品(样品重量不少于200 mL)混合一起。

1.3.2.2 生物胺提取

称取10.0 g或10.0 mL上述前处理后的样品,加入20.0 mL 5%三氯乙酸和2.0 mL内标使用液,混匀、震荡提取60 min,离心(3600 r/min, 10 min)。取上清液于50 mL容量瓶中,用5%三氯乙酸重复提取2次,合并上清,用5%三氯乙酸定容,滤纸过滤,待净化去脂肪。

1.3.2.3 样品净化去脂肪

取10 mL上述样品提取液,加入10 mL正己烷(1:1),旋涡震荡5 min,去除上层有机相,重复2次。在去除有机相的溶液中加入适量NaCl使溶液达到饱和。取5 mL饱和液,用0.1 mol/L NaOH调pH至12.0。加入5.0 mL正丁醇-三氯甲烷(1+1)混合液,旋涡震荡5 min,离心(3600 r/min, 10 min)。吸取下层有机相,重复萃取2次,合并萃取液。取3 mL萃取液和0.2 mL、1 mol/L HCl溶液于40 °C水浴下氮气吹干,重新加入1.0 mL、0.1 mol/L HCl使残留物溶解,待衍生。

1.3.2.4 生物胺的衍生^[15]

取1 mL上述待衍生样品溶液,加入0.5 mL丹磺酰氯衍生剂和1 mL氢氧化钠-碳酸氢钠缓冲溶液(pH 9.5),旋涡混匀1 min,60 °C水浴锅中避光反应30 min,中间震荡2次。

取出冷却至室温后,加入3 mL乙酸乙酯,旋涡混匀1 min,离心(4000 r/min, 5 min),吸取上层有机相,重复萃取2次,合并萃取液,40 °C水浴下氮气吹干,加入1 mL甲醇使残留物溶解,0.22 μm有机滤膜针头过滤器过滤并装瓶,待上机分析。

1.3.3 标准曲线的回归方程及方法的检出限

1.3.3.1 标准曲线的回归方程

各吸取1 mL单标于容量瓶中,用0.1 mol/L HCl作为溶剂,配成100 mg/L的标准品混合使用液,将该溶液稀释成浓度为0.5、1、2、5、10、20 mg/L的溶液,进行生物胺的衍生,衍生后进行HPLC测定,每种浓度平行测定3次,并绘制出标准曲线图,得到相关的标准方程、相关系数,以信噪比(S/N) > 3作为判断标准,获得最低检出限。

1.3.3.2 重复性测定

对8种生物胺标准品混合使用液进行5次重复性测定,计算其RSD(%)值。

1.3.3.3 加标回收试验

向样品中加入浓度为4或5 mg/L的标准品混合使用液,按上述方法重复3次,进行回收率测定,扣除

样品中空白试验生物胺的含量,求得其添加标准品的回收率。

1.3.4 色谱条件

LC1200 高效液相色谱:检测器为紫外检测器;波长为254 nm;色谱柱为SB-C18柱(4.6×250 mm, 5 μm);流动相A为甲醇,B为超纯水;柱温为30 °C;流速为1 mL/min;进样量为20 μL;采用梯度洗脱程序,见表1。

表1 梯度洗脱程序表

Table 1 Gradient elution program

流动相	时间/min								
	0	7	14	20	27	30	35	36	45
A/%	55	65	70	70	90	100	100	55	55
B/%	45	35	30	30	10	0	0	45	45

1.4 数据处理

采用SPSS 17.0统计软件进行方差分析(ANOVA)。

2 结果与分析

2.1 标准品色谱图

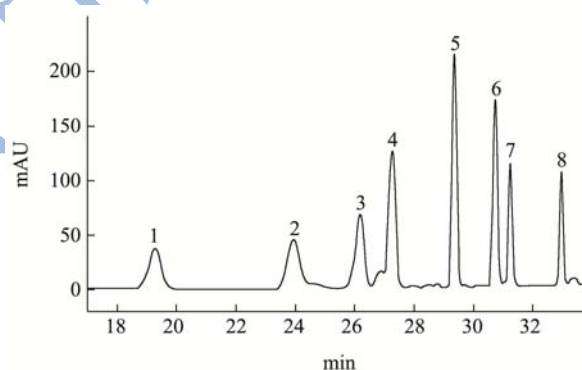


图1 8种生物胺标准品HPLC色谱图(10 mg/L)

Fig.1 HPLC Chromatography of eight biogenic amines standards

注:1、色胺;2、β-苯乙胺;3、腐胺;4、尸胺;5、组胺;6、酪胺;7、亚精胺;8、精胺。

实验用上述8种生物胺标准品配制混标进行实验,色谱图(图1)显示各标准品之间分离较好,鲜有拖尾现象发生。

2.2 标准曲线的测定及检出限

HPLC法测定生物胺的回归方程、相关系数及检出限见表2,其中8种生物胺都呈线性关系(≥ 0.9504),所得的检出限结果表明这8种生物胺的灵敏度都比较高,该方法能够检出含量较低的生物胺。

2.3 重复性测定

对 8 种生物胺混标进行重复性测定, 其结果见表

表 2 HPLC 法测定生物胺的回归方程、相关系数及检出限

Table 2 Determination of regress equations, correlation coefficient and detection limits of biogenic amines by HPLC

名称	回归方程	相关系数 R ²	检出限/(μg/kg)
色胺	y=117.10x-31.091	0.9982	18
β-苯乙胺	y=143.03x-51.691	0.9958	43
腐胺	y=121.98x+154.02	0.9862	16
尸胺	y=180.09x+135.43	0.9897	40
组胺	y=225.71x+63.325	0.9983	57
酪胺	y=183.52x-38.943	0.9977	28
亚精胺	y=89.226x+150.62	0.9452	30
精胺	y=69.724x+121.84	0.9504	41

表 3 生物胺的重复性实验

Table 3 Reproducibility of biogenic amines (mg/L)

名称	1	2	3	4	5	RSD/%
色胺	1.14168	1.14510	1.14254	1.14254	1.13400	0.37
β-苯乙胺	1.42901	1.43390	1.43180	1.43180	1.42202	0.32
腐胺	0.37531	0.38187	0.37449	0.37613	0.35891	2.30
尸胺	0.73891	0.75112	0.74057	0.74168	0.72891	1.07
组胺	0.20081	0.19771	0.20037	0.19904	0.18841	2.58
酪胺	1.07696	1.08295	1.07750	1.08186	1.03336	1.96
亚精胺	0.66214	0.66886	0.66438	0.66550	0.62515	2.75
精胺	0.22001	0.22718	0.22001	0.22575	0.23866	3.37

2.4 回收率测定

回收率测定实验结果见表 4, 结果显示, 回收率在 88.46%~103.25%之间, 说明回收率较高, 测定结果较为准确。

表 4 加标回收率实验

Table 4 Experiment of addition standard recovery (n=3)

组分	加入标准品/(mg/L)	平均回收率/%	RSD/%
色胺	5.00	103.25	2.81
β-苯乙胺	5.00	97.68	4.90
腐胺	4.00	88.46	3.83
尸胺	4.00	92.73	5.75
组胺	5.00	101.32	6.25
酪胺	5.00	91.52	3.61
亚精胺	4.00	90.34	4.66
精胺	4.00	89.45	2.93

2.5 各种制品中生物胺含量的测定

采用上述 HPLC 方法对 6 种不同类型的鱼制品中的 8 种生物胺进行了测定 (表 5)。由表 5 可以看出,

3, 结果显示, 相对标准偏差 RSD (%) ≤3.37, 表明重复性较好, 同时也说明仪器检测具有较好的精密度, 且检测方法具有较好的适用性。

不同类型的鱼制品中的生物胺种类和含量呈现明显差别。

从生物胺类型来看, 萃取产品鱼油中没有检测出生物胺, 发酵产品中 8 种生物胺都存在, 其它所有样品中均检测到尸胺、组胺、精胺、亚精胺 4 种生物胺, 除油炸鱼制品中的金枪鱼罐头和辣味小杂鱼仔样品外, 其余鱼制品均检测到腐胺。其原因可能在于生物胺为极性类化合物, 鱼油产品本身为非极性脂类化合物, 在生产过程中生物胺难以进入产品之中, 另外在产品贮藏过程中由于没有氨基酸类前体物质, 所以无法生成生物胺。

从生物胺的总量来看, 除萃取产品鱼油外, 含量最高的为发酵制品 (73.42~70.59 mg/kg) 和混揉制品 (55.48~49.88 mg/kg), 其次为油炸制品 (17.72~14.32 mg/kg), 最少的为鱼干 (5.28~5.17 mg/kg) 和烘烤制品 (4.75~4.69 mg/kg)。其原因可能在于鱼制品发酵或贮藏过程中, 容易受到微生物污染, 微生物中普遍存在氨基酸脱羧酶活性, 可以使氨基酸转化为生物胺从而使发酵制品和混揉中的生物胺总量最高, 这与前人研究结果相符^[16,17]。

在已检出生物胺的 5 种鱼制品中,除鱼干制品和烧烤制品外,所有样品中的尸胺含量远远高于其它生物胺,这可能与产品的生产工艺有关系。尸胺又称戊二胺,是赖氨酸在脱羧酶作用下发生脱羧反应生成,它与腐胺都是生物体腐败分解产物^[18]。一般生产鱼干制品和烧烤制品时,从原料处理到成品生产,间隔时间短,微生物污染轻,而其它 3 类制品在生产过程中

都存在较长的中间时间,有可能受到微生物污染;另外也说明,微生物污染产生的主要生物胺为尸胺,尸胺应该是鱼制品生产和监控的重点。

另外,从鱼制品的生产原料来看,如鱼干中的鲢鱼、鳙鱼,油炸制品中的鲮鱼、金枪鱼和小杂鱼,烘烤制品中的马面鲷和鲢鱼,的原料对制品中生物胺的影响并不明显。

表 5 各种鱼制品中生物胺的含量

Table 5 Content of biogenic amines in all kinds of fish products (mg/kg, n=3)

	名称	色胺	β -苯乙胺	腐胺	尸胺	组胺
干制品	鲢鱼干	ND	ND	0.87 ^{bc} ±0.03	0.29 ^a ±0.03	0.79 ^a ±0.00
	鳙鱼丝	ND	ND	1.20 ^d ±0.02	0.25 ^a ±0.00	0.76 ^a ±0.01
油炸制品	鲮鱼罐头	ND	ND	0.93 ^{bc} ±0.06	9.31 ^b ±0.77	2.07 ^b ±0.12
	金枪鱼罐头	ND	ND	ND	14.15 ^c ±0.50	1.00 ^a ±0.16
	辣味小杂鱼仔	ND	ND	ND	13.45 ^c ±0.07	1.07 ^a ±0.04
烘烤制品	马面鲷烤鱼片	ND	ND	1.00 ^c ±0.04	0.14 ^a ±0.02	0.92 ^a ±0.02
	鲢鱼烤鱼片	ND	ND	1.18 ^d ±0.04	0.11 ^a ±0.01	0.89 ^a ±0.02
发酵制品	鱼露 1	2.69±0.28	7.32±0.04	9.70 ^f ±0.14	42.07 ^e ±0.01	7.46 ^e ±0.43
	鱼露 2	2.68±0.35	7.14±0.05	9.06 ^e ±0.10	39.65 ^d ±0.35	7.76 ^e ±0.15
混揉制品	鱼豆腐	ND	ND	0.47 ^a ±0.01	51.18 ^h ±0.01	0.92 ^a ±0.07
	鱼丸	ND	ND	0.76 ^b ±0.02	45.20 ^f ±0.19	1.08 ^a ±0.05
	鱼香肠	ND	ND	0.82 ^{bc} ±0.10	46.70 ^g ±0.57	10.84 ^d ±0.09
萃取制品	鱼油	ND	ND	ND	ND	ND
	名称	酪胺	亚精胺	精胺	总计	
干制品	鲢鱼干	ND	1.75 ^d ±0.16	1.45 ^{bc} ±0.07	5.17 ^a ±0.09	
	鳙鱼丝	ND	1.55 ^{bcd} ±0.03	1.53 ^c ±0.04	5.28 ^a ±0.02	
油炸制品	鲮鱼罐头	ND	1.09 ^a ±0.02	0.92 ^a ±0.04	14.32 ^b ±1.01	
	金枪鱼罐头	ND	1.69 ^{cd} ±0.08	0.81 ^a ±0.08	17.66 ^c ±0.36	
	辣味小杂鱼仔	ND	1.47 ^{bcd} ±0.08	1.72 ^d ±0.10	17.72 ^c ±0.22	
烘烤制品	马面鲷烤鱼片	ND	1.37 ^{ab} ±0.03	1.26 ^b ±0.03	4.69 ^a ±0.01	
	鲢鱼烤鱼片	ND	1.33 ^{ab} ±0.11	1.25 ^b ±0.07	4.75 ^a ±0.20	
发酵制品	鱼露 1	2.02±0.06	1.36 ^{ab} ±0.01	0.81 ^a ±0.08	73.42 ^f ±0.54	
	鱼露 2	2.16±0.16	1.23 ^{ab} ±0.13	0.88 ^a ±0.03	70.59 ^h ±0.23	
混揉制品	鱼豆腐	ND	1.52 ^{bcd} ±0.04	1.40 ^{bc} ±0.14	55.48 ^g ±0.11	
	鱼丸	ND	1.50 ^{bcd} ±0.03	1.33 ^{bc} ±0.03	49.88 ^d ±0.60	
	鱼香肠	ND	1.44 ^{bc} ±0.16	1.35 ^{bc} ±0.11	51.05 ^f ±0.34	
萃取制品	鱼油	ND	ND	ND	ND	

注:同一列中的不同字母表示有显著性差异 ($p<0.05$)。

3 结论

3.1 本文对 6 种不同类型鱼制品中的 8 种生物胺进行了测定,发现除萃取制品鱼油外,其余 5 类制品中主要存在尸胺、组胺、精胺和亚精胺四种生物胺。相关研究证明^[18-20],组胺是生物胺中毒性最大的生物胺,其水平偏高会导致头痛、高血压以及消化障碍,组胺

含量过高是引起食品中毒的主要原因之一,毒性次之的酪胺则易引起偏头痛和高血压等不适反应。生物胺中的尸胺和腐胺虽然毒性较小,但是能抑制组胺和酪胺代谢酶的活性,从而增加组胺和酪胺的毒性。此外,腐胺、尸胺、精胺和亚精胺可以与食物中的亚硝酸盐反应产生致癌物质亚硝胺。生物胺引起人体中毒的水平因人而异,很难建立统一的衡量标准。因此,在

描述某类食品中生物胺存在状况或者对某类食品中生物胺进行风险评估时最好将生物胺总量和主要单体生物胺放在一起进行综合研究才能得出正确的结论。

3.2 目前我国强制执行食品安全国家标准《动物性水产制品(GB 10136-2015)》只规定了鲑鱼等高组胺盐渍鱼类中组胺含量要求 ≤ 40 mg/100 g, 其它海水鱼类制品要求 ≤ 20 mg/100 g, 其中对生物胺的总量没有规定, 也没有对其它鱼制品中的组胺含量进行规定。从本文检测结果来看, 生物胺总量和组胺含量最高的鱼制品均为发酵制品, 分别为 73.42 mg/kg 和 7.76 mg/kg, 远远低于我国国家标准, 因此所有制品均符合国家要求。不过, 从本文检测结果来看, 对鱼制品而言, 单体生物胺中变化最大、差异最明显不是组胺而是尸胺, 其结果与陈玉峰等人测定三牙鱼、白立鱼、马友鱼、大黄鱼和海鲈银鲷、马鲛等 7 种鱼干中生物胺的结果一致^[21]; 因此, 我们认为, 对于监控、评判鱼干制品的质量最好的单体生物胺应该是尸胺而不是组胺, 这可能与国内外将原料鱼分为高组胺鱼、低组胺鱼类有关, 也可能与组胺的毒性研究深入有关。

3.3 鱼制品中生物胺种类和数量很大程度受原料、加工过程、保藏条件等影响, 建立一种能同时测定鱼制品中组胺和其它与之作用的生物胺含量的方法有重大意义, 而本文建立的 HPLC 法, 可同时测定各种鱼制品中的生物胺, 通过线性、准确度、精密度和鱼制品样品的测定, 充分验证了该方法的可行性, 为快速准确地判定鱼制品的安全性提供了一定的技术保证。

参考文献

- [1] GB 10136-2015, 中国标准书号[S]
GB 10136-2015, China Standard Book Number [S]
- [2] Razieh P, Mahdie K, Naader A. Determination of biogenic amines in canned fish samples using head-space solid phase microextraction based on nanostructured polypyrrole fiber coupled to modified ionization region ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1481: 37-43
- [3] Zare D, Ghazali, H M. Assessing the quality of sardine based on biogenic amines using a fuzzy logic model [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 936-943
- [4] Bunka F, Budinsky P, Zimakova B, et al. Biogenic amines occurrence in fish meat sampled from restaurants in region of Czech Republic [J]. *Food Control*, 2013, 31(1): 49-52
- [5] Claudia R C, Francisco J C. Biogenic amines in meat and meat products [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44(7): 489-499
- [6] 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): 321-326
LIU Jing, REN Jing, SUN Ke-jie. Safety of biogenic amines in foods [J]. *Food Chemistry*, 2013, 34(5): 321-326
- [7] Cunha S C, Lopes R, Fernandes J O. Biogenic amines in liqueurs: Influence of processing and composition [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 56 :147-155
- [8] Halasz A, Barath A, Simon-Sarkadil, et al. Biogenic amines and their production by microorganisms in food [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1994, 5(2): 42-49
- [9] 王光强,俞剑桑,胡健,等. 食品中生物胺的研究进展[J]. *食品科学*, 2016, 37(1): 269-275
WANG Guang-qiang, WU Jian-shen, HU Jian, et al. Progress in research on biogenic amines in foods [J]. *Food Chemistry*, 2016, 37(1): 269-275
- [10] Roseiro L C, Santos C, Goncalves H, et al. Susceptibility of dry-cured tuna to oxidative deterioration and biogenic amines generation: I. Effect of NaCl content, antioxidant type and ageing [J]. *Food Chemistry*, 2017, 228: 26-34
- [11] Marta L, Ana G, Ana C, et al. Impact of salt reduction on biogenic amines, fatty acids, microbiota, texture and sensory profile in traditional blood dry-cured sausages [J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 129-136
- [12] 包玉龙,汪之颖,李凯风,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
BAO Yu-long, WANG Zhi-ying, LI Kai-feng, et al. Study on the biogenic amines and quality changes of crucian carp (*Carassius Cuvieri*) stored at chill temperature (4 °C) and ice (0 °C)[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2013, 18(3): 157-162
- [13] Begona R, Victor L, Beatriz D, et al. A UHPLC method for the simultaneous analysis of biogenic amines, amino acids and ammonium ions in beer [J]. *Food Chemistry*, 2017, 217: 117-124
- [14] 崔晓美,陈树兵,陈杰,等. 基质分散固相萃取-亲水作用色谱-串联质谱法测定鳀鱼中 5 种生物胺的含量[J]. *分析化学*, 2013, 41(12): 1869-1874
CUI Xiao-mei, CHEN Shu-bing, CHEN Jie, et al. Determination of 5 kinds of biogenic amines in bonito by matrix solid phase dispersion extraction with hydrophilic interaction chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(12): 1869-1874
- [15] 董伟峰,李宪臻,林维宣. 丹磺酰氯作为生物胺柱前衍生试

- 剂衍生化条件的研究[J].大连轻工业学院学报,2005, 24(2): 116-117
- DONG Wei-feng, LI Xian-zhen, LIN Wei-xuan. Study on derivatising condition of biogenic amines with dansyl chloride as pre-column derivatising agent [J]. Journal of Dalian Institution of Light Industry, 2005, 24(2): 116-117
- [16] 冯婷婷,方芳,杨娟,等.食品生物制造过程中生物胺的形成与消除[J].食品科学,2013,34(19):360-365
- FENG Ting-ting, FANG Fang, YANG Juan, et al. Formation and Removal of biogenic amines in food bioprocessing [J]. Food Chemistry, 2013, 34(19): 360-365
- [17] 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
- LEI Zhi-fang, 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
- [18] 刘寿春,钟赛意,马长伟,等.以生物胺变化评价冷藏罗非鱼片腐败进程[J].农业工程学报,2012,28(14):277-280
- LIU Shou-chun, ZHONG Sai-yi, MA Chang-wei, et al. Assessment of spoilage progress for chilled tilapia fillets according to biogenic amines changes [J]. Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(14): 277-280
- [19] 赵利,苏伟,刘建,等.水产品中生物胺的研究进展[J].水产学报,2006,30(2):272-275
- ZHAO Li, SU Wei, LIU Jian, et al. Research of progress of biogenic amines in aquatic product [J]. Journal of Fisheries of China, 2006, 30(2): 272-275
- [20] Lee Y C, Kung H F, Huang C Y, et al. Reduction of histamine and biogenic amines during salted fish fermentation by *Bacillus polymyxa* as a starter culture [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2016, 24: 157-163
- [21] 陈玉峰,吴燕燕,李来好,等.腌干鱼制品中 8 种生物胺测定方法的优化[J].中国渔业质量与标准,2014,4(4):41-45
- CHEN Yu-feng, WU Yan-yan, LI Lai-hao, et al. Optimizing the analyzing method for determining 8 biogenic amines in salted-dried fish [J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2014, 4(4): 41-45