

发酵鳊鱼营养成分和安全性评价

沈颖莹^{1,2}, 吴燕燕², 李来好², 邓尚贵¹

(1. 浙江海洋大学食品与医药学院, 浙江 舟山 316022; 2. 中国水产科学研究院南海水产研究所/
国家水产品加工技术研发中心/农业农村部水产品加工重点实验室, 广东 广州 510300)

摘要: 文章对发酵鳊鱼 (*Siniperca chuatsi*) 肌肉中的营养成分 (蛋白质、氨基酸、脂肪、脂肪酸、矿物质元素等) 和安全指标 [挥发性盐基氮 (T-VBN)、硫代巴比妥酸值 (TBA)、亚硝酸盐、生物胺、重金属元素等] 进行检测, 以评价其营养成分和安全性。结果表明, 经发酵后的两款鳊鱼中水分和粗蛋白含量均低于新鲜鳊鱼, 灰分、粗脂肪、鲜味氨基酸 (天冬氨酸、谷氨酸和丙氨酸)、必需氨基酸、总不饱和脂肪酸、钠 (Na) 和钙 (Ca) 等含量均高于新鲜鳊鱼; 两款发酵鳊鱼中氨基酸组成较为接近, 其中 1 号发酵鳊鱼中灰分、粗脂肪、Na 和 Ca 含量高于 2 号, 而多不饱和脂肪酸和粗蛋白含量低于 2 号。在安全性方面, 两款发酵鳊鱼重金属含量均未超标, TBA、T-VBN、亚硝酸盐和生物胺含量均高于新鲜鳊鱼; 其中 1 号发酵鳊鱼中 T-VBN 和组胺含量高于 2 号, 而 TBA、亚硝酸盐和总生物胺含量低于 2 号。研究表明, 发酵鳊鱼属于营养较全面且营养价值较高的发酵鱼制品, 同时也需要进行品质控制以提高产品质量。

关键词: 发酵鳊鱼; 营养成分; 营养评价; 安全性评价

中图分类号: S 986.1

文献标志码: A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Nutritional components and safety evaluation of fermented mandarin fish

SHEN Yingying^{1,2}, WU Yanyan², LI Laihao², DENG Shanggui¹

(1. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences/National Research and Development Center for Aquatic Product Processing/Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangzhou 510300, China)

Abstract: In this paper, the nutritional composition (crude protein, amino acids, crude fat, fatty acids, mineral elements, etc.) and safety index [total volatile basic nitrogen (T-VBN), thiobarbituric acid (TBA), nitrite and biogenic amines, heavy metals, etc.] in fermented mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) muscle were tested. The results show that the contents of water and crude protein in the two fermented mandarin fish were lower than those of fresh ones, and the contents of ash, crude fat, umami amino acids (aspartic acid, glutamic acid and alanine), essential amino acids, total unsaturated fatty acids, sodium and calcium were all higher than those of fresh mandarin fish. The amino acid composition of the two fermented mandarin fish was similar. The contents of ash, crude fat, sodium and calcium in No.1 fermented mandarin fish were higher than those in No.2, while the contents of polyunsaturated fatty acid and crude protein were lower than those in No.2. In terms of safety, neither of the two fermented mandarin fish had excessive heavy

收稿日期: 2019-11-29; 修回日期: 2020-02-15

资助项目: 国家重点研发计划项目 (2019 YFD0901903); 现代农业产业技术体系建设专项资金 (CARS-46; CARS-47); 国家自然科学基金面上项目 (31571869)

作者简介: 沈颖莹 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与贮藏工程。E-mail: shenyjyx@163.com

通信作者: 李来好 (1963—), 男, 博士, 研究员, 从事水产品加工与质量安全研究。E-mail: laihaoli@163.com

邓尚贵 (1966—), 男, 博士, 教授, 从事水产品加工与贮藏研究。E-mail: dengshanggui@163.com

metals, but the contents of TBA, T-VBN, nitrite and biogenic amines were higher than those of fresh mandarin fish. The contents of T-VBN and histamine in No.1 fermented mandarin fish were higher than those in No.2, while the contents of TBA, nitrite and total biogenic amines were lower than those in No.2. In general, fermented mandarin fish is a kind of fermented fish products with rich nutrition and high nutritional value. Besides, quality control technology should be used to improve the quality of fermented mandarin fish.

Key words: Fermented mandarin fish; Nutrients; Nutritional assessment; Safety evaluation

发酵是用于食品保存的一种常见加工方式,在改善食品营养和功能特性方面起着重要作用^[1],其中发酵鱼作为一种传统的加工水产制品,主要依靠微生物在厌氧环境下和相对稳定的温度中进行长期发酵而成^[2]。发酵鱼制品不仅营养丰富,还具有新鲜鱼所没有的独特风味和口感,在中国、日本、泰国等亚洲国家食用广泛,具有一定的市场需求。

发酵鳊鱼(*Siniperca chuatsi*)又称桶鲜鱼、臭桂鱼等,是安徽徽州菜的代表菜之一,传统发酵鳊鱼加工方式是将新鲜或冷冻的鳊鱼经腌制后密封并在室温环境下发酵 7~15 d^[3],蛋白质水解释放氨基酸、脂解产生游离脂肪酸等均是发酵成熟过程中重要的生化反应^[4]。经腌制发酵后的发酵鳊鱼具有“闻起来臭,吃起来香”的特点^[5],深受消费者的喜爱。近年来,发酵鳊鱼在营养品质、理化性质、菌群结构等多个方面逐渐引起了学者们的注意,其中贺永玲等^[6]对不同发酵阶段的臭鳊鱼进行营养成分探究;王伟等^[7]比较了发酵鳊鱼与新鲜鳊鱼的营养品质。而目前市售的发酵鳊鱼主要以小作坊加工方式为主,受传统自然发酵生产条件的限制且技术水平和集约化程度不高,难以保证产品品质的稳定性及安全性;同时,不同厂家加工工艺的不同使其生产的发酵鳊鱼产品品质有所差异。为此,本文选取两家安徽企业生产的发酵鳊鱼作为研究对象,通过检测营养成分和安全性指标以评估市售发酵鳊鱼的营养特点和食用安全性,为其加工技术的改进提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鳊鱼、1号发酵鳊鱼和2号发酵鳊鱼均购于广州市华润万家超市。

石油醚,氯化钾,三氯乙酸,乙二胺四乙酸(EDTA),2-巯代巴比妥酸,冰乙酸,亚硝酸盐,对氨基苯磺酸,氯化钠等试剂均为分析纯,购自上海摩楷生物科技有限公司;37种脂肪酸标准品,

8种生物胺标准品,丹磺酰氯,乙腈等均为色谱纯,购自广州领驭生物科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品处理 分别取新鲜鳊鱼和发酵鳊鱼背部肌肉,用流动水冲洗干净、绞碎后混合均匀,−18℃冻藏备用。

1.2.2 基本营养成分的测定 水分测定参照 GB 5009.3—2016《食品中水分的测定》;灰分测定参照 GB 5009.4—2016《食品中灰分的测定》;粗蛋白测定参照 GB 5009.5—2016《食品中蛋白质的测定》;粗脂肪测定参照 GB 5009.6—2016《食品中脂肪的测定》。

1.2.3 氨基酸测定 16种氨基酸测定参照 GB 5009.124—2016《食品中氨基酸的测定》;色氨酸测定参照 GB/T 15400—2018《饲料中色氨酸的测定》。

1.2.4 脂肪酸测定 参考韩迎雪等^[8]的方法稍作修改。准确称取 2.0 g 绞碎鱼肉于均质杯中,加入氯仿-甲醇($V:V=2:1$)混合溶液(含有 0.01% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),均质 1 min,用氯仿-甲醇混合溶液定容至 30 mL,4℃静置 1 h 后用滤纸过滤,向滤液中加入 0.2 倍 0.85% 生理盐水,振荡混匀后,4 000 r·min^{−1}离心 15 min,弃去上层液体,下层脂质溶液氮吹吹干,加入 2 mL 14% 三氟化硼-甲醇溶液,60℃水浴 30 min 后取出,冷却至室温,加入 1 mL 正己烷和 1 mL 蒸馏水,充分振荡混匀,静置分层后吸取上层有机层,过 0.22 μm 有机滤膜,待 GC-MS 上机分析。利用 NIST 0.5 谱库数据库及 MS 图库中标准谱图进行脂肪酸分析,并采用面积归一化法计算脂肪酸的相对含量。

1.2.5 矿物质与重金属元素测定 称取 0.500 g 样品于聚四氟乙烯消解管内,加入 10 mL 浓硝酸,经微波消解后冷却至室温,加超纯水定容至 50 mL。采用电感耦合等离子体质谱法测定样品中矿物质及重金属元素^[9]。

1.2.6 巯代巴比妥酸值(TBA)测定 参照陈丽丽

等^[10]和魏颖等^[11]的方法稍作修改。准确称取 10.00 g 绞碎鱼肉于均质杯中, 加入 50 mL 7.5% 三氯乙酸混合溶液(含 0.1% EDTA), 均质 1 min, 在 4 ℃ 冰箱内静置 30 min 后用滤纸过滤 2 遍。移取 5 mL 滤液于比色管内, 加入 5 mL 0.02 mol·L⁻¹TBA 溶液, 沸水浴保持 40 min 后取出, 冷却至室温, 加入 5 mL 氯仿, 充分振荡混匀, 静置待分层后取上层清液, 测定 532 nm 和 600 nm 处吸光值, 并计算 TBA 值。

1.2.7 挥发性盐基氮(T-VBN)测定 参照张婷等^[12]的方法稍作修改。准确称取 5.0 g 绞碎鱼肉于均质杯中, 加入 45 mL 0.6 mol·L⁻¹高氯酸溶液, 均质 2 min, 4 ℃ 冰箱内静置 40 min 后, 10 000 r·min⁻¹离心 10 min, 取滤液, 用自动凯氏定氮仪进行分析。

1.2.8 亚硝酸盐测定 参照国标 GB 5009.33—2016《食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》。

1.2.9 生物胺测定 生物胺的提取与衍生参照 GB 5009.208—2016《食品中生物胺的测定》, 采用高效液相色谱法进行生物胺测定并制作生物胺标准曲线对样品中 8 种生物胺进行定量分析。

1.2.10 氨基酸营养价值评价方法 根据 FAO/WHO 1973 建议的氨基酸评分标准模式和全鸡蛋蛋白模式进行营养评价, 蛋白质的氨基酸评分(Amino acid score, AAS)、化学评分(Chemical score, CS)和必需氨基酸评分(Essential amino acid index, EAAI)按以下所列公式求得^[13]:

AAS =
$$\frac{\text{所测样品中某种氨基酸}}{\text{FAO/WHO评分标准模式中同种氨基酸含量}}$$

CS =
$$\frac{\text{所测样品中某种氨基酸含量}}{\text{全鸡蛋蛋白质中同种氨基酸含量}}$$

EAAI =
$$\sqrt[n]{\frac{\text{缬氨酸}_t \times \text{苏氨酸}_t \times \dots \times \text{赖氨酸}_t}{\text{缬氨酸}_s \times \text{苏氨酸}_s \times \dots \times \text{赖氨酸}_s}} \times 100$$

式中 n 为参与计算的必需氨基酸数目; t 为被

考察的蛋白质中氨基酸质量分数 (mg·g⁻¹); s 为标准蛋白质中相对应的氨基酸质量分数 (mg·g⁻¹)。

1.3 数据处理

采用 Excel 2010、SPSS 17.0 统计软件对获得的数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 发酵鳊鱼的营养组成分析

不同厂家发酵鳊鱼的加工工艺各有不同, 如发酵时间、发酵温度和食盐添加量等。新鲜鳊鱼的水分质量分数为 81.85%, 1 号发酵鳊鱼为 77.67%, 2 号为 79.34%, 两款发酵鳊鱼的水分含量均有所下降, 这与发酵过程添加一定量的食盐有关, 食盐渗入鱼体后导致渗透压加强, 部分水分流失, 使得水分含量下降^[7]。发酵鳊鱼干样中基本营养成分见表 1, 发酵鳊鱼中灰分含量均高于新鲜鳊鱼, 其中 1 号发酵鳊鱼干样中灰分含量明显高于 2 号, 这与食盐添加量不同有关; 两款发酵鳊鱼中粗蛋白和粗脂肪含量均有一定差异, 这可能与加工工艺、所选用鳊鱼的个体大小、肥瘦、生存环境(产地)等不同有关, 如李燕等^[14]发现 3 种不同品种鳊鱼干样中基本营养成分含量存在一定差异。

2.2 发酵鳊鱼肌肉中氨基酸分析

2.2.1 氨基酸组成分析 鱼肉蛋白质的初步水解主要受内源性组织蛋白酶作用, 进而在微生物蛋白酶的影响下进一步降解为小分子肽和游离氨基酸^[4]。从表 2 可看出, 经发酵, 鳊鱼肌肉中氨基酸总量均有所增加, 说明促进了游离氨基酸的释放。必需氨基酸中赖氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸和缬氨酸等含量显著增加, 其中赖氨酸作为人体必需氨基酸在植物蛋白中相对缺乏^[15], 发酵鳊鱼中较高的赖氨酸含量可补充这一营养成分; 而亮氨酸可促进骨骼肌的生长发育与蛋白质形成^[16]; 非必需氨基酸中谷氨酸、

表1 发酵鳊鱼肌肉中基本营养成分质量分数(干基)
Table 1 Nutrients contents in muscle of fermented mandarin fish (dry mass) %

营养成分 Nutrients	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
灰分 Ash	5.22±0.07 ^a	12.83±0.30 ^b	10.69±0.17 ^c
粗蛋白 Crude protein	85.93±0.73 ^a	73.24±1.41 ^b	77.30±1.36 ^c
粗脂肪 Crude fat	9.89±0.70 ^a	13.44±0.24 ^b	11.76±0.35 ^c

注: 同行中均值具有不同字母者为差异显著 ($P<0.05$); 后表同此
Note: The values with different superscript letters in the same row are significantly different ($P<0.05$). The same case in the following tables

表2 发酵鳊鱼肌肉中氨基酸含量 (湿基)
Table 2 Amino acids content in muscle of fermented mandarin fish (wet mass) g·kg⁻¹

氨基酸 Amino acid	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
苏氨酸 [*] Thr	7.78±0.05 ^a	8.21±0.04 ^b	8.20±0.08 ^b
缬氨酸 [*] Val	7.81±0.01 ^a	8.47±0.08 ^b	8.51±0.05 ^b
蛋氨酸 [*] Met	5.43±0.02 ^a	5.91±0.05 ^b	5.89±0.01 ^b
异亮氨酸 [*] Ile	7.29±0.01 ^a	7.84±0.04 ^b	7.86±0.06 ^b
亮氨酸 [*] Leu	13.27±0.01 ^a	14.34±0.04 ^b	14.34±0.12 ^b
苯丙氨酸 [*] Phe	6.83±0.04 ^a	7.44±0.09 ^b	7.50±0.06 ^b
赖氨酸 [*] Lys	16.41±0.01 ^a	17.18±0.05 ^b	17.24±0.11 ^b
色氨酸 [*] Try	1.46±0.04 ^a	1.63±0 ^b	1.61±0.03 ^b
组氨酸 ^{**} His	3.50±0.05 ^a	3.93±0.01 ^b	3.95±0.04 ^b
精氨酸 ^{**} Arg	10.44±0.04 ^a	10.8±0.03 ^b	10.37±0.05 ^a
天冬氨酸 [#] Asp	16.83±0.09 ^a	18.24±0.11 ^b	18.23±0.16 ^b
丝氨酸 Ser	6.85±0.04 ^a	7.26±0.04 ^b	7.22±0.08 ^b
谷氨酸 [#] Glu	26.38±0.03 ^a	28.03±0.04 ^b	28.05±0.25 ^b
脯氨酸 Pro	4.32±0.11 ^a	4.35±0.27 ^a	4.40±0.08 ^a
甘氨酸 [#] Gly	8.34±0.10 ^a	8.25±0.33 ^a	8.24±0.27 ^a
丙氨酸 [#] Ala	10.10±0.06 ^a	10.75±0.04 ^b	10.76±0.16 ^b
酪氨酸 Tyr	5.98±0.04 ^a	6.38±0.07 ^b	6.33±0.09 ^b
氨基酸总量 TAA	158.98±0.50 ^a	168.97±0.42 ^b	168.65±1.62 ^b
必需氨基酸含量 EAA	66.26±0.19 ^a	71.00±0.30 ^b	71.12±0.44 ^b
半必需氨基酸含量 CEAA	13.93±0.08 ^a	14.73±0.04 ^b	14.31±0.08 ^c
非必需氨基酸含量 NEAA	78.79±0.40 ^a	83.25±0.69 ^b	83.22±1.10 ^b
鲜味氨基酸含量 DAA	61.65±0.28 ^a	65.26±0.45 ^b	65.27±0.83 ^b
必需氨基酸/总氨基酸 EAA/TAA (%)	41.68±0.01	42.02±0.28	42.17±0.14
必需氨基酸/非必需氨基酸 EAA/NEAA (%)	84.09±0.18	85.29±1.07	85.47±0.60

注：本实验未检测胱氨酸；^{*}. 必需氨基酸；^{**}. 半必需氨基酸；[#]. 鲜味氨基酸

Note: No cystine was detected. ^{*}. Essential amino acids; ^{**}. Semiessential amino acid; [#]. Delicious amino acids

天冬氨酸、丙氨酸和酪氨酸等含量显著增加，甘氨酸与脯氨酸含量无明显差异，其中谷氨酸、天冬氨酸、丙氨酸和甘氨酸均为重要的鲜味氨基酸，蛋白质中鲜味氨基酸的含量对鱼肉鲜美程度起到关键作用，发酵鳊鱼鲜味氨基酸总量的增加，有助于其鲜味的提升。有研究发现微生物对个别游离氨基酸的变化具有较大的影响^[17]，1号发酵鳊鱼中精氨酸含量显著高于2号，但从整体而言，两款发酵鳊鱼中氨基酸总含量及其组成的差异并不明显，这可能是由于鳊鱼肉组织蛋白酶对蛋白质水解起到主要作

用，而微生物起到次要作用。两款发酵鳊鱼必需氨基酸(EAA)/总氨基酸(TAA)分别为(42.02±0.28)%、(42.17±0.14)%，略高于新鲜鳊鱼(41.68±0.01)%；EAA/非必需氨基酸(NEAA)分别为(85.29±1.07)%、(85.47±0.60)%，略高于新鲜鳊鱼(84.09±0.18)%，均符合FDA/WHO的推荐要求(FAO/WHO的理想模型中EAA/TAA约40%，EAA/NAEE约60%^[7])。

2.2.2 氨基酸营养价值评价 营养学中，氨基酸评分(AAS)与化学评分(CS)是对食物中蛋白质进行营养评价的重要指标，而必需氨基酸指数(EAAI)

则可反映出样品中必需氨基酸含量与标准蛋白质的接近程度^[18]。发酵鳊鱼肌肉 AAS、CS、EAAI 均高于新鲜鳊鱼,说明发酵后,鳊鱼的氨基酸营养价值有一定提升(表 3)。不同加工工艺对发酵鱼的氨基酸营养价值也有一定影响,这可能是由于两种发酵工艺使得蛋白质的降解程度不同。两款发酵鳊鱼 AAS 均超过 1,符合 FAO/WHO 的建议标准,

且 2 号发酵鳊鱼 AAS 均高于 1 号;同时 2 号发酵鳊鱼中苏氨酸、亮氨酸和赖氨酸 CS 更高,苯丙氨酸+酪氨酸 CS 接近 1,且 EAAI (97.07) 高于 1 号发酵鳊鱼 EAAI (94.72),属于优质蛋白源^[18],同时与鸡蛋蛋白氨基酸模式更为接近,其氨基酸营养价值更高。

表3 发酵鳊鱼肌肉必需氨基酸组成评价
Table 3 Evaluation of essential amino acids composition of fermented mandarin fish muscle

必需氨基酸 Essential amino acid	FAO/WHO评分模式 FAO score mode/(mg·g ⁻¹)	鸡蛋蛋白 Egg protein/(mg·g ⁻¹)	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish		1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish		2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish	
			AAS	CS	AAS	CS	AAS	CS
苏氨酸 Thr	250	292	1.25	1.07	1.25	1.07	1.28	1.10
缬氨酸 Val	310	411	1.01	0.76	1.05	0.79	1.07	0.81
异亮氨酸 Ile	250	331	1.17	0.88	1.19	0.90	1.24	0.93
亮氨酸 Leu	440	534	1.21	1.00	1.24	1.02	1.27	1.05
苯丙氨酸+酪氨酸 Phe + Tyr	380	565	1.35	0.91	1.39	0.93	1.42	0.96
赖氨酸 Lys	340	441	1.93	1.49	1.93	1.49	1.98	1.53
色氨酸 Try	60	99	1.00	0.61	1.02	0.62	1.04	0.63
必需氨基酸指数 EAAI			92.45		94.72		97.07	

注: AAS. 氨基酸评分; CS. 化学评分

Note: AAS. Amino acid score; CS. Chemical score

2.3 发酵鳊鱼肌肉中脂肪酸含量分析

脂解是发酵鱼制品在加工过程中重要的生化反应,脂质经脂肪酶和磷脂酶的作用,释放出游离脂肪酸,其中脂肪细胞和肌肉中的内源酶及细菌中分泌的酶均参与脂解作用^[19]。发酵鳊鱼肌肉中不饱和脂肪酸含量增加而饱和脂肪酸含量有所下降,这表明发酵促进了饱和脂肪酸的降解,有助于不饱和脂肪酸的释放(表 4)。如 Xu 等^[20]发现从传统发酵鱼(酸鱼)中分离出的菌株木糖葡萄球菌(*Staphylococcus xylosus*) 135 和酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*) 31 均具有较好的脂解作用,且主要释放的游离脂肪酸为多不饱和脂肪酸。棕榈酸(C16:0)、硬脂酸(C18:0)、油酸(C18:1)、棕榈油酸(C16:1)、DHA(C22:6)、花生四烯酸(C20:4)和亚油酸(C18:2)等是发酵鳊鱼中主要的游离脂肪酸,但受到 pH、温度、环境湿度及发酵菌种等条件的多重影响,采用不同发酵工艺加工的发酵鳊鱼中游离脂肪酸含量常存在一定差异。2 号发酵鳊鱼中饱和脂肪酸含量普遍低于 1 号,其中 C16:0 和 C14:0

显著低于 1 号,饱和脂肪酸的减少有助于降低三高疾病的发生几率^[21]。不饱和脂肪酸中,1 号的 C16:1、C20:4、EPA 和 DHA 等含量显著高于 2 号,其中 EPA 和 DHA 被认为是人和动物生长发育的必需脂肪酸^[22],对高血压、哮喘和心血管疾病等病症具有一定帮助^[23],且其 EPA+DHA 含量最高[(15.58±0.25)%],具有较高的食用价值和保健作用。而 2 号发酵鳊鱼 C18:2 含量远高于 1 号,同时 C18:1 和 C20:3 等含量也较高,C18:1 和 C18:2 可抑制小肠对胆固醇的吸收,促进肝脏内胆固醇的降解与排除,改变体内胆固醇的分布^[24],两者含量的升高可能是由于其内源性脂肪酶活性较高,并优先释放亚油酸和油酸,既是脂肪酶对甘油三酯 SN-3 位置的特异性作用,又与磷脂酶对磷脂的活性有关^[25]。

2.4 发酵鳊鱼肌肉中矿物质元素分析

发酵鳊鱼所含矿物质元素中钠(Na)含量最高,其次为钾(K)、镁(Mg)、钙(Ca)、锌(Zn)、铁(Fe)等(表 5),由于加工过程中食盐的加入,使得

表4 发酵鳊鱼肌肉中脂肪酸组成及相对含量
Table 4 Fatty acids composition and relative content in muscle of fermented mandarin fish

脂肪酸 Fatty acid	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
十一碳酸 (C11:0) Undecanoate acid	0.02±0.01 ^a	0.07±0.03 ^a	0.04±0.03 ^a
十三碳酸 (C13:0) Tridecanoic acid	0.08±0.04 ^a	0.08±0.03 ^a	0.06±0 ^a
肉豆蔻酸 (C14:0) Myristic acid	1.39±0.10 ^a	1.29±0.04 ^a	0.97±0.01 ^b
十五碳酸 (C15:0) Pentadecanoic acid	0.85±0.12 ^a	0.96±0.05 ^{ab}	0.67±0.05 ^{ac}
棕榈酸 (C16:0) Palmitic acid	22.31±0.38 ^a	20.91±0.32 ^a	18.77±0.71 ^b
十七碳酸 (C17:0) Heptadecanoic acid	1.56±0.05 ^a	2.10±0.3 ^{ab}	1.28±0.06 ^{ac}
硬脂酸 (C18:0) Stearic acid	8.75±0.20 ^a	8.74±0.62 ^a	8.47±0.14 ^a
十九碳酸 (C19:0) Nonadecanoic acid	0.21±0.01 ^a	0.27±0.07 ^a	0.15±0.01 ^a
花生酸 (C20:0) Arachidic acid	0.17±0 ^a	0.13±0.01 ^b	0.16±0.02 ^{ab}
棕榈油酸 (C16:1) Palmitoleic acid	4.86±0.36 ^a	5.9±0.06 ^b	2.82±0.19 ^c
十七碳一烯酸 (C17:1) Heptadecenoic acid	0.26±0.02	ND	ND
油酸 (C18:1) Oleic acid	25.36±0.10 ^a	24.13±0.17 ^b	26.56±0.45 ^c
二十碳一烯酸 (C20:1) Eicosenoic acid	ND	0.94±0.05	0.99±0.03
二十二碳烯酸 (C22:1) Cetoleic acid	ND	ND	0.12±0.03
亚油酸 (C18:2) Linoleic acid	9.48±0.72 ^a	6.57±0.25 ^a	20.49±0.13 ^b
亚麻酸 (C18:3) Linolenic acid	0.45±0.04	ND	ND
二十碳二烯酸 (C20:2) Eicosadienoic acid	0.49±0.13 ^a	0.42±0.08 ^a	0.62±0.11 ^a
二十碳三烯酸 (C20:3) Eicosatrienoic acid	1.15±0.02 ^a	1.25±0.01 ^a	2.57±0.59 ^b
花生四烯酸 (C20:4) Arachidonic acid	11.10±0.24 ^a	10.13±0.09 ^b	5.63±0.14 ^c
二十碳五烯酸 (C20:5) Eicosapentaenoic acid	1.6±0.03 ^a	3.55±0.05 ^b	1.25±0.02 ^c
二十二碳三烯酸 (C22:3) Docosatrienoic acid	ND	0.53±0.40	ND
二十二碳六烯酸 (C22:6) Docosahexaenoic acid	9.92±0.21 ^a	12.03±0.31 ^b	8.37±0.14 ^c
EPA+DHA	11.52±0.24 ^a	15.58±0.25 ^b	9.62±0.06 ^c
饱和脂肪酸 SFA	35.34±0.39	34.56±0.17	30.58±1.00
单不饱和脂肪酸 MUFA	30.47±0.48	30.96±0.07	30.49±0.7
多不饱和脂肪酸 PUFA	34.19±0.09	34.48±0.24	38.94±0.30

注：ND. 未检测出
Note: ND. Undetected

发酵鳊鱼的 Na 含量明显高于新鲜鳊鱼，且由于 1 号发酵鳊鱼在腌制发酵过程中添加了较高的食盐量，使其 Na 含量高于 2 号，同时由于盐度越大，钠离子含量急剧增加，而产生的渗透压越大，水分渗出越快，使得发酵鳊鱼中钾离子、镁离子、锌离子、铁离子随水分流失，所以相对含量有所下降；而 Ca 的含量有所增加，可能由于在发酵菌的作用下，促进了蛋白质降解为肽段，有利于整合游离

钙离子，所以产品中 Ca 含量增加；1 号发酵鳊鱼中钙离子含量更高，其发酵条件更适宜微生物活动。同时发酵鳊鱼肌肉中含有一定量锰 (Mn)、硒 (Se) 等微量元素，其含量略低于新鲜鳊鱼，Se 是人体必需的矿物质元素，在抗炎、抗氧化和调节免疫功能等方面均发挥着重要作用^[26]。

2.5 发酵鳊鱼安全性指标分析

2.5.1 发酵鳊鱼肌肉中 TBA 分析 脂肪氧化是发

表5 发酵鳊鱼肌肉中矿物质元素质量分数 (干基)
Table 5 Mineral elements content in muscle of fermented mandarin fish (dry mass) mg·kg⁻¹

矿物质元素 Mineral element	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
钠 Na	1 832.23±17.89 ^a	42 865.9±172.75 ^b	35 625.84±44.19 ^c
钾 K	14 778.62±731.17 ^a	5 131.98±140.48 ^b	6 710.36±127.02 ^c
镁 Mg	1 934.08±46.88 ^a	1 008.88±31.32 ^b	1 196.88±33.10 ^c
钙 Ca	119.77±11.97 ^a	286.22±14.92 ^b	236.41±18.17 ^c
锌 Zn	82.27±7.38 ^a	41.05±11.94 ^b	63.33±1.71 ^{ab}
铁 Fe	55.61±11.82 ^a	33.89±4.16 ^b	21.77±6.57 ^c
锰 Mn	1.84±0.09 ^a	1.23±0.43 ^a	1.09±0.08 ^a
硒 Se	2.81±0.04 ^a	2.19±0.07 ^b	2.65±0.06 ^c

酵鱼制品在加工过程中常见的现象之一，而 TBA 在一定程度上可反映出鱼肉的脂肪氧化程度。两款发酵鳊鱼均发生了较明显的脂肪氧化 (图 1-a)，由于发酵周期较长，鱼体与空气接触后发生缓慢氧化；而氧化程度可能与发酵微生物作用有关，如木糖葡萄球菌作为发酵菌时，其脂解活性较高，促进游离脂肪酸释放的同时也易引起强烈的脂肪酸氧化^[20]，且 2 号发酵鳊鱼经发酵后增加的脂肪酸多为多不饱和脂肪酸，因其不稳定性更易发生氧化。脂肪氧化程度过高将影响鱼肉的品质，同时也可促进醛类、酸类、酯类、酮类等挥发性物质的生成，如在发酵鳊鱼中检出丁酸、乙酸、壬醛、辛醛、胡椒酮等多种挥发性物质^[27]，使其具有鱼腥味、油脂味、奶油香等多种气味，这有助于发酵风味的形成。

2.5.2 发酵鳊鱼肌肉中 T-VBN 分析 T-VBN 可用于衡量水产品腐败程度，主要受细菌或酶的作用使蛋白质分解产生氨及胺类等碱性物质。自然发酵的发酵鳊鱼中微生物十分复杂，李燕等^[28]发现传统发酵鳊鱼中存在维氏气单胞菌 (*Aeromonas veronii*)、不可培养气单胞菌、热杀索丝菌 (*Brochothrix thermosphacta*) 等有害菌，而这些有害菌在发酵过程中得以生长繁殖，不仅加快了鱼肉蛋白降解变质，对产品的安全性也产生一定影响。两款发酵鳊鱼产品 T-VBN 明显增加，其中 1 号发酵鳊鱼 T-VBN 最高，可能是其发酵条件更适于有害菌的生长，经发酵作用后促使鱼肉蛋白降解程度加深，而其产生三甲胺、吲哚等含氮化合物，导致鳊鱼的新鲜度有所下降，另外这类物质具有的“腥臭”气味有助于发酵鳊鱼风味的形成，其“似臭非臭”的独特气味

与其他发酵鱼制品有所不同 (图 1-b)。

2.5.3 发酵鳊鱼肌肉中亚硝酸盐含量分析 食品中腌制发酵制品中常含有亚硝酸盐，其可抑制肉毒梭状芽胞菌 (*Clostridium botulinum*) 等有害菌的生长，从而延长货架期；同时亚硝酸盐在胃酸等酸性环境中可转化生成具有致癌性的 N-亚硝基化合物^[29]，不利于人体健康。两款发酵鳊鱼肌肉中亚硝酸盐含量均明显增加，但仍符合我国食品中亚硝酸盐的限量标准 (图 1-c)。发酵制品中亚硝酸盐含量增加的原因很多，包括微生物作用、盐浓度、水分和温度等，其中盐浓度是影响亚硝酸盐生成的重要因素，有研究指出低盐高水分的腌制鱼较适宜具备还原能力的微生物生存，从而使得亚硝酸盐含量偏高^[30]，且盐浓度越高，对具有硝酸盐还原能力的细菌抑制作用也越强，亚硝酸盐生成量也越少^[31]。2 号发酵鳊鱼中食盐含量低于 1 号且水分偏高，使其硝酸盐还原菌作用加强，导致亚硝酸盐生成量显著增加。

2.5.4 发酵鳊鱼肌肉中生物胺分析 自然发酵鱼中微生物结构复杂，其中有害细菌在发酵过程中易产生有毒代谢产物如生物胺，而生物胺主要通过氨基酸脱羧酶的作用以及酮、醛的还原胺化反应形成^[32]。发酵鳊鱼肌肉中色胺、β-苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺等含量均有明显增加，且生物胺总量均显著高于新鲜鳊鱼 (表 6)，但仍在 FDA 限量范围内^[33] (食品中生物胺总量≤1 000 mg·kg⁻¹，其中组胺质量分数≤50 mg·kg⁻¹，酪胺质量分数≤100 mg·kg⁻¹)。色胺、腐胺、尸胺和酪胺是发酵鳊鱼中主要的生物胺，腐胺、尸胺和酪胺也是鲢 (*Hypo-*

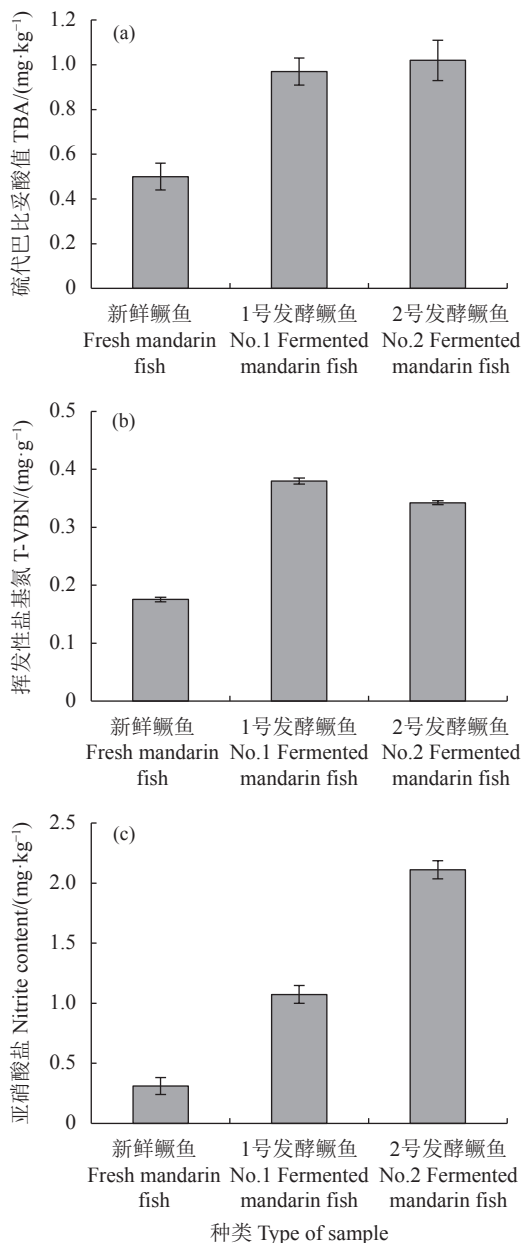


图1 发酵鳊鱼肌肉中硫代巴比妥酸值、挥发性盐基氮和亚硝酸盐含量

Figure 1 TBA, T-VBN and nitrite content in muscle of fermented mandarin fish

phtharmichthys molitrix) 香肠在发酵过程中形成的主要生物胺^[34], 其中腐胺和尸胺可与亚硝酸盐反应生成致癌物亚硝胺^[35]; 而组胺、酪胺、 β -苯乙胺和色胺对神经系统和血管系统可能有一定的影响^[36], 且由于尸胺、腐胺、酪胺等生物胺的存在使组胺的毒性增强^[37]。对比两款发酵鳊鱼, 1号发酵鳊鱼中色胺、尸胺含量显著低于2号, 可能原因是起作用的相关微生物较少; 而其组胺含量显著高于2号, 组胺是由于组氨酸脱羧酶的作用使组氨酸降解产生的, 肠杆菌科、假单胞菌科和弧菌 (*Vibrio*) 等均含

有这种酶^[38], 其原因可能是1号发酵鳊鱼的加工环境更适于这类细菌的生长。

2.5.5 发酵鳊鱼肌肉中重金属含量分析 必需的矿物质元素在人体正常生理活动中不可或缺, 而铬 (Cr)、砷 (As)、铅 (Pb) 等重金属元素并不参与生理活动且摄入后易造成重金属的积累而对人体造成危害^[39]。两款发酵鳊鱼干样中 Cr 和镉 (Cd) 含量与新鲜鳊鱼相比无显著性差异, 而 As 和汞 (Hg) 含量均略低于新鲜鳊鱼, Pb 含量略高于新鲜鳊鱼 (表 7), 各重金属含量均符合我国食品中重金属限量标准 (按湿基换算)。相比两款发酵鳊鱼, 1号发酵鳊鱼中 Cr、Cd 和 Pb 含量略高于2号, 而 As 和 Hg 含量较低, 这可能与原料鱼的生存环境、投喂饲料成分有关, 造成重金属富集量略有差异, 故发酵鳊鱼的生产加工同样要注重原材料的选择。

3 结论

两款发酵鳊鱼氨基酸种类齐全, 鲜味氨基酸含量均高于新鲜鳊鱼, 从而提升了鱼肉的鲜美滋味, 其氨基酸模式与必需氨基酸指数略高于新鲜鳊鱼, 且2号发酵鳊鱼必需氨基酸指数高于1号; 发酵鳊鱼中脂肪酸种类较全且总不饱和脂肪酸含量高于新鲜鳊鱼, 而两款发酵鳊鱼多不饱和脂肪酸含量有较大差异, 2号发酵鳊鱼中多不饱和脂肪酸含量更高; 发酵鳊鱼中均含有多种矿物质元素, 发酵后 Na 和 Ca 含量明显增加。整体而言, 发酵鳊鱼属于营养较为全面且味道良好的发酵鱼制品。在食用安全性方面, 两款发酵鳊鱼重金属含量均未超标, 而 TBA、T-VBN、亚硝酸盐和总生物胺含量均高于新鲜鳊鱼, 其中1号发酵鳊鱼中 T-VBN 和组胺含量高于2号, 而亚硝酸盐与总生物胺含量均低于2号。

现阶段常用的发酵鳊鱼加工方式较为传统且不统一, 不同地区原料鱼自身携带的微生物也存在一定差异, 同时受加工条件、环境因素的影响, 发酵鳊鱼常常存在不同程度的脂肪氧化、蛋白质降解和生物胺积累等问题, 使其产品品质较不稳定, 产品间差异性也较大。此外, 目前所参照的水产食品安全标准大多针对鲜、冻动物性水产品, 尚未建立健全与发酵鳊鱼或发酵鱼制品相关的食用安全标准, 难以对发酵鱼制品品质进行系统性评价。因此, 亟需深入研究以建立并完善发酵鳊鱼品质控制技术,

表6 发酵鳊鱼肌肉中生物胺质量分数 (湿基)

Table 6 Biogenic amines content in muscle of fermented mandarin fish (wet mass) mg·kg⁻¹

生物胺 Biogenic amine	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
色胺 Tryptamine	2.81±0.21 ^a	24.34±1.20 ^b	36.98±0.17 ^c
β-苯乙胺 β-pheny-lethylamine	1.22±0.07 ^a	9.71±0.07 ^b	11.61±1.49 ^b
腐胺 Putrescine	1.69±0.11 ^a	46.56±0.04 ^b	47.21±2.79 ^b
尸胺 Cadaverine	4.30±4.18 ^a	34.33±0.65 ^b	65.48±4.66 ^c
组胺 Histamine	5.37±0.09 ^a	25.52±2.30 ^b	10.62±0.08 ^c
酪胺 Tyramine	10.89±0.49 ^a	28.69±1.29 ^b	31.45±0.83 ^b
亚精胺 Spermidine	4.61±0.05 ^a	5.23±0.52 ^a	5.58±0.61 ^a
精胺 Spermine	8.53±0.63 ^a	8.98±0.71 ^a	8.80±1.12 ^a
总生物胺 Total biogenic amine	39.41±4.07 ^a	183.36±0.54 ^b	217.73±8.36 ^c

表7 发酵鳊鱼肌肉中重金属质量分数 (干基)

Table 7 Heavy metals content in muscle of fermented mandarin fish (dry mass) mg·kg⁻¹

重金属 Heavy metal	新鲜鳊鱼 Fresh mandarin fish	1号发酵鳊鱼 No.1 Fermented mandarin fish	2号发酵鳊鱼 No.2 Fermented mandarin fish
铬 Cr	2.623±0.168 ^a	2.602±0.24 ^a	2.041±0.278 ^a
砷 As	0.134±0.022 ^a	0.022±0 ^b	0.101±0 ^a
镉 Cd	0.012 6±0.001 ^a	0.005 9±0 ^a	0.002 3±0 ^a
汞 Hg	0.054±0.003 ^a	0.014 0±0.001 ^b	0.017 3±0.009 ^b
铅 Pb	0.770±0.091 ^a	1.216±0.036 ^b	1.154±0.033 ^b

制定相关的规范标准, 控制不良因素的发生, 加强其稳定性和安全性, 全面提升产品品质, 促进发酵鳊鱼企业化发展。

参考文献:

[1] FAITHONG N, BENJAKUL S, PHATCHARAT S, et al. Chemical composition and antioxidative activity of Thai traditional fermented shrimp and krill products[J]. Food Chem, 2010, 119(1): 133-140.

[2] XU Y S, HE L, XIA W S, et al. The impact of fermentation at elevated temperature on quality attributes and biogenic amines formation of low-salt fermented fish[J]. Int J Food Sci Technol, 2018, 54(3): 723-733.

[3] JI C F, ZHANG J B, LIN X P, et al. Metaproteomic analysis of microbiota in the fermented fish, *Siniperca chuatsi*[J]. LWT-Food Sci Technol, 2017, 80: 479-484.

[4] MOLLY K, DEMEYER D, JOHANSSON G, et al. The importance of meat enzymes in ripening and flavour generation in dry fermented sausages. First results of a European project[J]. Food Chem, 1997, 59(4): 539-545.

[5] 王雪锋, 李春萍, 吴佳佳, 等. 臭鳊鱼发酵中滋味成分的鉴定与

分析[J]. 中国食品学报, 2015, 15(1): 222-229.

[6] 贺永玲, 杨松, 闫晓明, 等. 鳊鱼发酵过程营养物质动态变化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 73-76.

[7] 王伟. 臭鳊鱼的营养成分、理化性质、风味特征及菌相组成[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015: 8-11.

[8] 韩迎雪, 林婉玲, 杨少玲, 等. 15种淡水鱼肌肉脂肪含量及脂肪酸组成分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(20): 217-222.

[9] 马双, 郝淑贤, 李来好, 等. 几种鱼卵营养成分对比分析[J]. 南方水产科学, 2019, 15(4): 113-121.

[10] 陈丽丽, 张树峰, 袁美兰, 等. 反复冻融对脆肉鲩鱼肉营养品质和质构特性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 72-78.

[11] 魏颖, 袁美兰, 赵利, 等. 鱼糜制品储藏特性和货架期预测研究[J]. 中国酿造, 2016, 35(10): 99-102.

[12] 张婷, 吴燕燕, 李来好, 等. 不同贮藏条件下咸鱼品质的变化规律[J]. 食品工业科技, 2012, 33(23): 330-334.

[13] 汪婷, 黄凯, 孙琳琳, 等. 禾花鲤肌肉营养成分分析与安全性评价[J]. 南方农业学报, 2019, 50(7): 1579-1586.

[14] 李燕, 史建华, 李永强, 等. 翘嘴鳊、斑鳊和杂交鳊鱼体营养成分和氨基酸、脂肪酸组成的比较分析[J]. 水产科技情报, 2015, 42(5): 246-250.

[15] CIRIELLO R, CATALDI T R I, CRISPO F, et al. Quantification

- of l-lysine in cheese by a novel amperometric biosensor[J]. *Food Chem*, 2015, 169(15): 13-19.
- [16] ALMEIDA C C, ALVARES T S, COSTA M P, et al. Protein and amino acid profiles of different whey protein supplements[J]. *J Diet (Sup)*, 2016, 13(3): 313-323.
- [17] 李平兰, 沈清武, 孙成虎, 等. 微生物酶与肉组织酶对干发酵香肠中游离氨基酸的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2005, 31(5): 134-138.
- [18] 邹盈, 李彦坡, 戴志远, 等. 三种金枪鱼营养成分分析与评价[J]. *农产品加工*, 2018(5): 43-47.
- [19] GANDEMER G. Lipids in muscles and adipose tissues, changes during processing and sensory properties of meat products[J]. *Meat Sci*, 2002, 62(3): 309-321.
- [20] XU Y S, LI L, XIA W S, et al. The role of microbes in free fatty acids release and oxidation in fermented fish paste[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2019, 101: 323-330.
- [21] 田建军, 张开屏, 景智波, 等. 瑞士乳杆菌与木糖葡萄糖菌对发酵香肠蛋白质分解和游离脂肪酸释放的影响[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(3): 141-147.
- [22] 庄平, 宋超, 章龙珍, 等. 黄斑篮子鱼肌肉营养成分与品质的评价[J]. *水产学报*, 2008, 32(1): 77-83.
- [23] FERNANDES C E, VASCONCELOS M A D S, de ALMEIDA RIBEIRO M, et al. Nutritional and lipid profiles in marine fish species from Brazil[J]. *Food Chem*, 2014, 160(1): 67-71.
- [24] 蔡瑞康, 吴佳佳, 马旭婷, 等. 糟鱼腌制过程中的营养成分分析与评价[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(2): 172-177.
- [25] ZANARDI E, GHIDINI S, BATTAGLIA A, et al. Lipolysis and lipid oxidation in fermented sausages depending on different processing conditions and different antioxidants[J]. *Meat Sci*, 2004, 66(2): 415-423.
- [26] 聂婷婷, 李晖. 硒与心血管疾病相关性的研究进展[J]. *中国食物与营养*, 2019, 25(9): 9-13.
- [27] 李春萍. 臭鳊鱼发酵中营养和风味变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014: 60-63.
- [28] 李燕, 吴佳佳, 张井, 等. PCR-DGGE 技术分析传统臭鳊鱼发酵过程中细菌群落结构[J]. *食品科学*, 2017, 38(18): 29-34.
- [29] 何新叶, 周璇, 薛满, 等. 肉制品中亚硝酸盐状况分析及快检技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(11): 3249-3254.
- [30] 赵延宁, 王玉, 王睿迪, 等. 市售咸干鳊鱼的安全性分析[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(14): 215-220.
- [31] 杨贤庆, 樊丽琴, 陈胜军, 等. 咸鱼干腌过程中亚硝酸盐和硝酸盐的含量变化及其相关性分析[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(10): 55-58.
- [32] PARK Y K, LEE J H, MAH J. Occurrence and reduction of biogenic amines in traditional Asian fermented soybean foods: a review[J]. *Food Chem*, 2019, 278(25): 1-9.
- [33] 李思宁, 唐善虎, 王柳, 等. 四川区域自然发酵香肠及人工接种牦牛肉发酵香肠中生物胺含量的研究[J]. *食品科学*, 2016, 37(11): 197-201.
- [34] ZHANG Q L, LIN S L, NIE X H. Reduction of biogenic amine accumulation in silver carp sausage by an amine-negative *Lactobacillus plantarum*[J]. *Food Control*, 2013, 32(2): 496-500.
- [35] KONGKIATTIKAJORN J. Potential of starter culture to reduce biogenic amines accumulation in som-fug, a Thai traditional fermented fish sausage[J]. *J Ethn Foods*, 2015, 2(4): 186-194.
- [36] PAPAVERGOU E J, SAVVAIDIS I N, AMBROSIADIS I A. Levels of biogenic amines in retail market fermented meat products[J]. *Food Chem*, 2012, 135(4): 2750-2755.
- [37] SHALABY A R. Significance of biogenic amines to food safety and human health[J]. *Food Res Int*, 1996, 7(29): 675-690.
- [38] CINQUINA A L, LONGO F, CALÌ A, et al. Validation and comparison of analytical methods for the determination of histamine in tuna fish samples[J]. *J. Chromatogr A*, 2004, 1032(1/2): 79-85.
- [39] 谢文平, 朱新平, 马丽莎, 等. 珠江三角洲4种淡水养殖鱼类重金属的残留及食用风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(5): 294-303.