



水产品中组胺 产生机制及影响因素研究概述

谢超, 王阳光, 邓尚贵

(浙江海洋学院 食品与药学学院, 浙江 舟山 316000)

摘要: 组胺是鱼体中游离组氨酸, 在组胺酸脱羧酶催化下, 发生脱羧反应而形成的一种胺类。组胺通过与细胞膜上的两类受体 (H_1 和 H_2) 作用而发挥毒性。为了更好地让消费者、生产者了解组胺, 本文重点阐述了水产品中组胺的产生机制及水产品中组胺生成的影响因素, 为从事水产品的生产者、经营者、消费者以及相关行业工作者提供理论基础。

关键词: 水产品; 组胺; 产生机制

Summarization of Histamine of Aquatic Product Bringing Mechanism and Effect Factors Research

XIE Chao, WANG Yangguang, DEGN Shanggui

(College of Food and Pharmacology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China)

Abstract: Histamine is an amine which is formed by dissociation of histidine in the fish body put off in the enzyme of histamine. Histamine product toxicity by action of the two accepting systems (H_1 and H_2). In order to let consumers and producers realize histamine, this text expounds histamine of aquatic product bringing mechanism and effect factors research, which will supply the base of theory for producers, operators, consumers and so on.

Key words: aquatic product; histamine; bringing mechanism

中图分类号: TS254.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2009)04-0074-05

0 前言

鱼是一种极具风味又易腐烂的食品, 鱼一旦死去就会很快腐烂。鱼体经过不同的腐败阶段直至腐烂, 失去作为食品的基本特征。鱼的腐烂主要包括两个过程, (1) 受生物化学过程控制 (消化酶); (2) 受微生物控制。第一种生物作用出现于所有的活组织中, 在鱼死后进行, 是一种难以控制的反应 (自溶)。自溶作用是鱼体在自身组织中带有的自溶酶的作用下组织慢慢分解, 使得鱼体由僵直到

再变软的过程。微生物控制阶段是鱼发生腐败变质的主要阶段, 也是产生组胺的主要阶段。伴随着自溶作用的发展, 附着在鱼体上的细菌一再利用体表的黏液和肌肉组织内浸出物成分中的含氮化合物逐步发育, 进而分解蛋白质和脂肪。如果鱼体表面有破损, 微生物就会迅速扩散到肉中。微生物的鱼肉组织中大量生长繁殖, 分泌各种酶类包括蛋白酶降解鱼肉组织就会产生多种多样的化合物, 包括一系列具有强烈气味的化合物。细菌性腐败

收稿日期: 2009-02-09

作者简介: 谢超 (1975.2—) 男, 讲师, 研究方向: 食品化学 Email: xc750205@163.com

基金项目: 2007年浙江省重大科技农业项目(2007C12017)

的产物具有代表性的是氨和胺类。而胺类主要是氨基酸在酸性一侧被细菌的脱羧酶分解产生的相应产物^[1]。

1 鱼类等水产品腐败的影响因素

1.1 鱼的种类

一般扁平形状的鱼比圆筒形状的鱼更容易发生自身消化，繁盛腐败。但扁平鱼种的比目鱼，由于其pH值较低，约为5.5，因而腐败发生较慢。

1.2 捕获状态

在捕获的时候，如果鱼剧烈挣扎，鱼体内糖原消耗过多，鱼体的pH下降很少，易发生腐败。捕获后消化道内容物多的鱼要比内容物少的鱼容易腐败。由于前者胃肠道中含有较多的消化酶，可以溶解肠壁，是消化道内的细菌进入内脏和肌肉中，引发腐败。

细菌污染程度，鱼类的腐败微生物主要来自于水和土壤。经过体表的粘液层、鱼鳃和消化道，侵入并扩散到肌肉中。如果在捕获后立即去除内脏并用清洁用水冲洗，可在一定程度上控制细菌的污染，此外通过冷藏可阻止部分腐败微生物的生长。如果当鱼体中的菌数达到 10^8 个/g时，就可易发生腐败。细菌污染越严重，越容易发生腐败^[2]。

1.3 温度

大多数腐败微生物的生长温度在0-30之间，在25附近时，最容易发生腐败。因此，在进行水产品保藏时，要尽可能的将鱼体迅速冷藏，以抑制腐败微生物的增殖。

1.4 鱼肉的成分与pH

鱼肉中碳水化合物含量较多，易发生酵解作用，使鱼肉的pH下降，使氮化合物（蛋白质）的分解速度减缓，从而可以延缓腐败的发生。

2 水产品中组胺产生的机理

组胺的产生同鱼肉的腐败过程紧密相关，水产品中组胺主要是机体中的组胺酸通过其中存在的微生物所产生的组氨酸脱羧酶的脱羧作用而生成的。组胺的产生需要满足3个条件：（1）存在生成组胺的前体物质——游离组胺酸；（2）存在发生组胺酸脱羧的条件；（3）存在是以微生物生长的环境。与组胺产生有关的细菌普遍存在于盐水环境中，它们一般存活于活的海鱼的鳃和内脏中，但不对鱼产生危害。鱼一旦死亡，鱼类的防御系统不能抑制细菌的生长，形成组胺的细菌开始生长，并且产生组胺。某些细菌生长时会产生组胺酸脱羧酶，

在一些游离组氨酸含量较高的鱼类中，组氨酸脱羧酶与游离的组氨酸反应就产生组胺，其反应原理如图1表示^[3]。

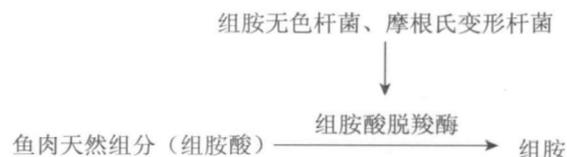


图1 组胺的生成原理

3 水产品中组胺产生的影响因素

游离组氨酸是组胺的前体物质，水产品种游离组氨酸的量和种类对氨基酸脱羧酶的活力都会产生影响。组氨酸含量过高时会抑制组氨酸脱羧酶的活性。其它胺类的存在也会影响氨基酸脱羧酶的活性，如腐胺的存在可以降低组氨酸脱羧酶的活力。水产品中的组胺基本上均由微生物通过分泌脱羧酶而生成，虽然并非所有的微生物种类都具有氨基酸脱羧酶活性，但具有该生理作用的细菌种群却并不在少数^[4]。一些微生物如杆菌属、梭菌属、克雷伯氏菌属、埃希氏菌属、变形菌属、假单胞菌属、沙丁氏菌属、链球菌属等。加工和贮藏环境条件不但影响组胺产生菌的活性，同时也能够影响组胺酸脱羧酶的活性，这些条件主要包括温度、pH值、贮藏时间、含盐度、供氧量以及添加剂等。

3.1 温度与贮藏时间

温度是影响组胺产生的重要因素之一。不同微生物对温度的要求不同，据此可以将微生物分为低温、中温和高温3大类型。低温型微生物（psychrophiles）也称嗜冷微生物，有专性和兼性之分，前者的生存环境温度不能超过20，一般分布在终年冰冻的两极地区，后者分布较广，广泛存在于海洋、河流及湖泊中，在冷藏食品中也有分布，包括细菌、真菌等一些种属。中温型微生物（mesophiles）的适宜生长温度为25-40，自然界中的绝大部分微生物均属于中温型微生物，广泛分布于自然界中。高温型微生物（thermophiles）又分为嗜热和极度嗜热两种类型，后者的生存环境温度很高主要存在于温泉、大洋海底火山喷口及高强度太阳辐射的土壤和岩石表面等处。温度不仅影响微生物的生长率，而且在一定程度上也影响营养需要量、细胞内酶和化学组成。各种微生物都有其适应的温度范围，如超过此温度范围，过高或过低的温度都会对微生物产生影响。当环境温

度较低于微生物生长下限温度时,无论是酶的活性还是微生物的活性都会受到温度的影响,在较低温度下(0-25),微生物的活性相对更重要一些,而且温度对微生物的生长繁殖的影像要大于对酶活性的影响。如图2所示。许多细菌在低于10的温度下生长繁殖缓慢甚至停止,当温度为0时,即使嗜冷菌的繁殖也很缓慢,有时候还是持续滞后的。

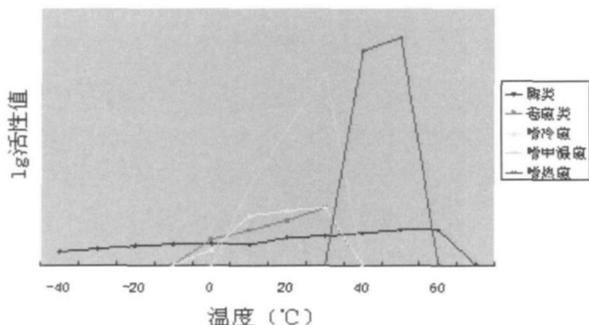


图2 温度对微生物生长繁殖的影响

温度是控制贮藏鱼及其制品中微生物生长的主要因素之一,不同温度下微生物的生长速率(增代时间)见表1。温度愈高,鱼类从捕获到变质的时间就越短。

表1 温度对微生物生长速率的影响

温度/℃	增代时间/h	温度/℃	增代时间/h
33	0.5	5	6
22	1	2	10
12	2	0	20
1	3	-3	60

组胺生成的最佳温度是37.8。产胺菌在低温条件下生长缓慢,组氨酸脱羧酶分泌活力降低,组氨酸脱羧酶的活性也较低。形成组胺的细菌就能在较宽的温度范围内生长并产生组胺,在较高温度下(如21.1)比中等温度(如7.2)生长的更快。在接近32.2条件下生长的特别快。一般在较长的条件下,高温比低温度更容易因腐败而产生组胺。在10 贮存5d后,在其肝脏及肌肉内的组胺含量达到了1,000mg/kg。在冰中保存的鲭鱼即使到了不能食用的程度,体内的组胺含量也不会超过50mg/kg。有人研究发现,鲭鱼和鲱鱼体内的组胺含量与温度有相关性,10 条件下贮存的鱼体内组胺含量是2 贮存的20倍。在一定温度条件下,贮藏时间越长,鱼体内的组胺含量越高。尽管在低温条件下,鱼体内组胺产生极少,但鲭鱼

在0 贮存18d后依然有少量组胺产生,且组胺含量随着贮藏时间延长而升高。

3.2 pH值

微生物的生长和繁殖受其生存环境中氢离子浓度的影响很大。pH对微生物生命活动的主要作用表现在引起细胞膜电荷的变化,从而影响了微生物对营养物质的吸收,pH还可以改变生长环境中营养物质的可给性以及有害物质的毒性。每种微生物都有其最适pH和范围。在其最适pH下,酶活性最高,若其他条件也适合,微生物的生长速率也最高。绝大多数细菌只能在pH为4~9的范围内生长。仅有极少数细菌在pH为3或更低时生长,例如氧化硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌能忍受pH为1的作用。pH对酶反应速度的影响非常明显,每一种酶只能在一定pH范围内有活性,pH值过高或过低都会影响酶分子构象的稳定性,也可以影响酶分子极性基团的解离状态,使其电荷性发生变化。pH值是影响生物胺生成最重要的环境因素,它可以影响细菌的代谢活力和代谢方向。pH值在4.0~5.5范围内的酸性环境会增加氨基酸脱羧酶的活性,当pH值很低时鲭鱼体内酪胺含量会急剧升高。此外,在酸性条件下鱼体内的组织蛋白酶活力增强,降解鱼肌肉蛋白质形成更多的多肽和氨基酸,这些多肽和氨基酸经氨基酸脱羧酶作用后形成各种生物胺。

3.3 盐度

纯水具有通过半透膜的渗透作用(osmosis),当细胞膜两边溶质浓度不同时会产生渗透压差,水分子会从溶质浓度低的一边流向浓度高的一边。渗透压对微生物具有很大影响,微生物的生活环境必须具有与其细胞大致相等的渗透压,如渗透压超过一定限度或骤然改变对微生物是有害的,甚至可以引起微生物的死亡。凡溶液中的电解质或其他固形物质的浓度大于细胞内液体的浓度时名称为高渗透压溶液。在高渗透压溶液中微生物细胞发生细胞脱水,原生质收缩、细胞质变稠,发生质壁分离,影响微生物的生命活动或使之死亡。因此,在食品工业中常用高渗透压溶液保存食品,防止食品腐败。

一般认为组胺的生成量随盐浓度降低而升高。这是由于一方面盐浓度升高,溶液渗透压随之升高,影响了细菌的正常生理活动,另一方面由于高盐度会抑制组胺酸的脱羧反应,因此组胺在高盐环境中几乎无法生成。鱼肉中组胺的生成除了与盐浓度有关外,还与温度相关,鲭鱼贮存在5 时,

盐可以完全抑制组胺的生成，而与盐浓度无关；而贮存在 25℃ 时，抑制组胺的生成效果与盐浓度成正比。

3.4 供氧量

供氧量也是影响胺类物质生物合成的一个重要因素。水产品自身带有的微生物大都是需氧的。水产品在贮藏过程中由于外表接触空气，一些需氧菌大量生长繁殖，造成产品表面发黏、变质，而内部的厌氧环境则为一些厌氧菌创造了良好生长环境。*Enterobacter cloacae* 在厌氧和好氧条件下生产的腐胺量各为总量的一半，*Klebsiella pneumoniae* 在厌氧条件生成尸胺量较少，但却有较强的产腐胺能力。对于产组胺的微生物而言，形成组胺的细菌多是需氧或兼性厌氧菌，能在氧气减少的环境下生长。鱼下脚料在贮藏过程中低氧气浓度有利于提高氨基酸脱羧酶的活性。但空气中 CO₂ 含量过高也会产生影响。如当空气中 CO₂ 达到 80% 时，*Proteus morganii* 的组氨酸脱羧酶的活性会受到抑制。

水产制品在贮藏过程中，最初出现的变化是细菌的生长，在制品表面出现发粘，但在制品的内部由于氧气浓度很低，细菌尚未繁殖。即制品表面和内部的细菌繁殖速度不一致，表面细菌的繁殖要比内部快。这种差异主要是由于制品表面经常与空气接触，氧气的供给很充足，有利于需氧菌的快速繁殖。而内部经常处于厌氧状态，需氧菌难以繁殖。为防止氧气进入制品的内部，应对制品进行包装，隔断制品与空气的接触，以防止制品内部的氧气浓度上升，维持厌氧状态，阻止需氧性芽孢细菌的生长，从而提高水产制品的贮存性。

3.5 水分活度 (A_w)

水分活度是指食品中含有的游离水的比重，即食品中的水蒸气压与纯水的蒸气压的比值。水分活度和微生物的发育有密切关系。水分活度越高，说明食品中游离水的含量越高，反之则游离水含量越低。水分活度高则微生物生长繁殖旺盛，水分活度越低微生物越不容易生长。即使在可生长的水分活度范围内，微生物的生长速度也随着水分活度的降低而减慢。每种微生物都有一个最低水分活度，当水分活度低于其最低水分活度时，微生物不能生长。

一般新鲜鱼贝类的水分活度可高达 0.98 - 0.99，而腌制品和干制品的水分活度较低，在 0.85 - 0.87 之间。各种微生物的生长与水分活度的关系见表 2。腌熏在一定程度上能够抑制细菌的生长，

但不能完全抑制细菌的活性，在一定条件下腌熏水产品也会发生腐败变质。产生腐败与食盐的用量、用盐种类、温度等因素有关。水产干制品水分含量低，微生物正常生长发育所需的水分不能得到满足。干燥不但具有脱除水分的作用，而且还能够降低酶的活力，使细菌处于体液外渗状态的不利环境。

表 2 各种特定微生物生长的最低水分活度和相应的食品体系

A _w	受抑制微生物种类	范例
1.00	无	大多数新鲜的高水分含量的食品
0.95	革兰氏阴性杆菌如大肠杆菌、杆状菌芽孢	40%的蔗糖或 7.5%的食盐溶液，烤香肠
0.91	大多数球菌和乳酸杆菌、杆状菌营养细胞	55%的蔗糖或 12%的食盐溶液
0.88	大多数酵母菌	65%的蔗糖或 15%的食盐溶液，鱼粉
0.80	大多数霉菌、金黄色葡萄球菌	面粉，干谷类，水果蛋糕，干香肠
0.75	大多数嗜高盐菌	26%的盐溶液，干燥前腌的鲑鱼
0.70	嗜旱霉菌	杏仁酥糖，棉花糖，含水 5%的鱼粉
0.65	嗜高渗酵母	甘草，郭威口香糖，干燥后腌的鲑鱼

3.6 添加剂

不同的添加剂对鱼肉中组胺的生成具有不同的作用效果。在鲑鱼肉中添加葡萄糖和蔗糖可以促进组胺的生成，而一定浓度的甘氨酸、抗坏血酸、柠檬酸、苹果酸和琥珀酸却可以抑制组胺的生成。通过添加一定的物质来消除或减少组胺的方法已经在啤酒工业中有所应用。例如在啤酒发酵结束后，可以添加适量溶菌酶来减少酒中乳酸菌的数量，从而达到减少组胺的目的。水产品在进行盐渍时，在食盐高渗透压的环境下，微生物细胞内的水分被排出，起到分离原生质的作用，使微生物细胞的收缩、生长发育受到抑制，食盐还能抑制包括鱼肉的自溶作用酶和细菌的酶在内的酶的活性，食盐还能使水溶液中的氧气含量降低，起到阻碍好气性微生物的生长发育。此外，将鱼贝类贮藏于盐溶液中，盐溶液的高渗透特性能够使水产品处于休眠状态，新陈代谢活动减少。目前，日本已经有类似发明专利产生。日本学者将活蟹贮藏于非冰冻 (0-2℃) 的盐溶液中 (含有 CaSO₄ 0.16g/dL, MgSO₄ 0.25g/dL, MgBr₂ 0.01g/dL, MgCl₂ 0.38g/dL, KCl 0.08, NaCl 3.12g/dL), 在此条件下可以保鲜 70d。

4 结论

通过对水产品中组胺的危害、控制降解技术

的分析研究,让消费者、水产品生产者更多的了解组胺,对提高低值鱼类安全生产及精深加工产业整体技术水平产生积极的意义。为从事水产品的生产者、加工业者、经营消费者以及相关行业工作人员提供理论基础。

参考文献

[1] 穆华荣. 食品检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.267.
[2] 上海商品检验局编. 国外食品分析法[M]. 上海科

学技术文献出版社,1979.177 - 179.

[3] Patange SB,Mukundan MK,Kumar KA.A simple and rapid method for colorimetric determination of histamine in fish flesh[J].Food control,2005,16:465 - 472.
[4] Simple and rapid determination of histamine in food using a new histamine dehydrogenase from Rhizobium sp[J]. Analytical Biochemistry, 2005,346:320 - 326.
[5] E.Shimizu,T.Odawara,K.Tanizawa,T.Yorifuji,Histamine oxidase,a Cu²⁺-quinoprotein enzyme of Arthrobacter globiformis,Biosci. Biotechnol. Biochem.1994,58:2118 - 2120.



CIMIE — 打造全球肉类行业平台，助力企业持续科学发展

——记第七届中国国际肉类工业展览会筹备工作

中国国际肉类工业展览会(CIMIE),是世界肉类组织和中国肉类协会联合主办的覆盖整个肉类行业产业链的国际型专业展览会。CIMIE 以其层次之高、规模之大、涉及面之广、专业性之强等特点,已然博得中外肉类食品企业的高度认可和积极参与。组委会为使9月在青岛拉开帷幕的CIMIE2009取得更大新突破,在前期的筹备工作上力求做到全面、务实、创新。

添加剂配料作为肉类产业链的重要环节,一直是肉类食品安全关注的焦点。为使行业企业借助CIMIE2009平台更多、更快的了解其发展动态,掌握市场最新信息。组委会不仅通过中外食品报刊杂志宣传推广CIMIE2009,还通过参加国内外展览会进行招商宣传工作。今年3月,组委会安排工作人员参加了在上海举办的FIC,现场宣传和招展工作成绩斐然,不仅有众多海内外企业前往CIMIE展位了解展览会筹备情况,更有抚顺独凤轩、天津春发、温州红鼎、大丰惠翔、哈尔滨海普、青海明胶等国内知名企业积极报名参展。

3月底,在“第十八届肉类工业技术及机械科技周”期间,CIMIE2009组委会为继续推动本届展会“更上一层楼”,同时也为了企业的交流圈更为扩大,派出大量工作人员前往参展。在该展会上,CIMIE2009工作人员向与会的每一家企业 and 专业观众免费发送最新的展览会进展通报和展览会请柬就达数千份。

目前,CIMIE2009组委会已开始向国内外肉类机构和企业寄发请柬和邀请函,同时通过合作媒体如《食品工业》、《食品研究》、《肉类研究》、《中国肉类产业》、《国际家禽》等向全国各地发送邀请函、请柬。第一阶段50000张邀请函和请柬寄发工作已经圆满完成,第二阶段100000张请柬的寄发工作也将于近日启动,并且这一工作将一直持续到展览会开幕。

CIMIE2009宣传推广始终作为主办单位重点工作之一。截至发稿时,参与和帮助CIMIE2009宣传的国际肉类食品机构已达40多个、报刊杂志60多家、网络媒体近100家。组委会正以务实、创新的工作方式,多渠道、全方位、大投入提升CIMIE在国内外的影响力,将CIMIE打造成世界肉类行业信息的平台、贸易的平台和肉类企业走向成功的一座桥梁。