

Andrzej Ochrem¹, Piotr Zapletal¹, Maria Szczuka², Karolina Trzyniec³, Grzegorz Styrna

¹Wydział Hodowli i Biologii Zwierząt, Katedra Hodowli Bydła, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

²Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki, Instytut Inżynierii Rolniczej i Informatyki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

³Instytut Eksploatacji Maszyn, Ergonomii i Procesów Produkcyjnych, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Zmiany zawartości histaminy w konserwach rybnych w trakcie przechowywania chłodniczego

Wstęp

Aminy biogenne to niskocząsteczkowe zasady organiczne powstałe w wyniku dekarboksylacji aminokwasów przez drobnoustroje lub w wyniku endogennych przemian enzymatycznych. Przyporządkowane są one do trzech grup: alifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne. Do ostatniej grupy zaliczana jest właśnie histamina, wytwarzana w głównej mierze przez bakterie: *Proteus morgani*, *Hafnia alvei*, *Acromonas hydrophila*, *Vibrio alginolyticus*, *Pseudomonas* sp., *Klebsiella* sp. Bakterie odpowiedzialne za produkcję histaminy nie mają zdolności do namnażania się w temperaturze poniżej 0°C, natomiast warunkami odpowiednimi do wytwarzania tej aminy są: temperatura 20-30°C i pH 6,5. Poziom amin biogennych nie zmienia się w wyniku zamrażania, gotowania, suszenia lub konserwowania żywności, natomiast stężenie 3,5% chlorku sodu spowalnia produkcję histaminy, a 5% hamuje ją całkowicie (Pacheco-Aguilar i in. 1998, Karovičova i Kohajdova 2005).

Histamina występuje w żywności pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Wyższy poziom tej aminy można stwierdzić w produktach spożywczych z dużą zawartością białka, a także w żywności fermentowanej, takiej jak ryby, mięso, jaja, sery twarde i topione, piwo, wino (Pacheco-Aguilar i in. 1998, Saaid i in. 2009) oraz pomidory, koncentraty pomidorowe, kapusta, ogórki i kiełbasa salami (Czerniejewska-Surma i in. 1999).

Jej rola w żywym organizmie polega na: uwalnianiu adrenaliny i noradrenaliny, utrzymaniu w napięciu niektórych mięśni gładkich, kontroli wydzielania kwasu solnego w żołądku (Rak 2000), udziale w rozwoju i proliferacji komórek, syntezie białek, rozwoju mózgu i układu nerwowego (Saaid i in. 2009).

Nadmiar histaminy w żywności może prowadzić do zatrucia pokarmowych, objawiających się wysypką, pokrzywką, nudnościami, biegunką, wymiotami, zaczerwienieniem i swędzeniem skóry (Silva i in. 2011). Według Bykowskiego (1998) zatrucia histaminą były dawniej nazy-

wane chorobą makrelową, gdyż głównie ten surowiec powodował zatrucia pokarmowe. Czerniejewska-Surma (2006) uważa, że tak wysoki poziom histaminy jest spowodowany aktywnością mikroflory, a nie aktywnością dekarboksylazy występującej naturalnie w mięsie ryb. Jak podaje Rak (2000) dawka do 1000 mg kg⁻¹ może spowodować zatrucie śmiertelne. Niski poziom amin w żywności nie jest dla człowieka niebezpieczny, ponieważ w organizmie podlegają one detoksykacji przez utlenianie lub acetylację.

Współczesne badania nad zawartością histaminy w rybach i produktach rybnych skoncentrowane są głównie na rodzinach *Scombridae*, *Scomberesocidae*, *Pomatomidae*, *Coryhaenidae*, *Carangidae*, *Clupeidae* i *Engraulidae*, u których występuje większy poziom wolnej histydyny w porównaniu z innymi rodzinami (Pacheco-Aguilar i in. 1998). Bykowski (1998) podaje, że histamina w dużych ilościach występuje w ciemnych mięśniach makreli, tuńczyków, ostroboków, śledzi i sardynek. W Polsce szczegółowe badania nad zawartością tej aminy w żywności pochodzenia morskiego w stanie świeżym i przetworzonym prowadziła Czerniejewska-Surma (2006).

Polska produkcja i sprzedaż ryb, skorupiaków i mięczaków przetworzonych i zakonserwowanych stale rośnie. W 2011 roku wyprodukowano 53100 ton konserw rybnych (Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2012).

Jak sugerują Berthold i Nowosielska (2008), w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności należy poznać i zrozumieć mechanizmy wpływające na tworzenia się amin biogennych, a w procesie przetwarzania żywności należy ściśle stosować się do zasad dobrej praktyki higienicznej.

Zatrucia pokarmowe histaminą mogą być również powodowane spożywaniem ryb, które przed przerobem zostały rozmrożone i długi czas przechowywane w temperaturze pokojowej (Lopez-Sabater i in. 1994). W przypadku konserw może być to spowodowane użyciem złej jakości surowca (za długie przechowywanie ryb przed przetworze-

niem), lub nieprawidłowej technologii przygotowywania żywności (Tsai i in. 2005).

Średnia dopuszczalna zawartość histaminy w partii, z której należy pobrać dziewięć próbek nie może przekraczać 100 mg kg^{-1} , a żadna spośród próbek nie może zawierać więcej niż 200 mg kg^{-1} (Rozporządzenie Komisji WE 2005).

Oznaczenie zawartości histaminy dostarcza informacji zarówno o ryzyku zatrucia pokarmowego, jak również o jakości przechowywanego produktu, lub jakości użytego do przerobu surowca (Pacheco-Aguilar i in. 1998, Kose i in. 2003).

Celem badań była ocena zawartości histaminy w konserwach rybnych po otwarciu i tygodniowym przechowywaniu chłodniczym w temperaturze 4°C .

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiły konserwy pochodzące od trzech producentów: „filety z makreli w sosie pomidorowym” i „filety śledziowe w sosie pomidorowym” firmy King Oscar, „filet z makreli w oleju aromatyzowanym” i „śledź w oleju” firmy Tesco, „karp po grecku” i „szprot w sosie pomidorowym” firmy Graal. Konserwy zakupiono w sklepie spożywczym, a po otwarciu nadal przechowywano w puszkach przez tydzień w lodówce w temperaturze 4°C .

Zawartość histaminy w konserwach oznaczano metodą kolorymetryczną wg PN-87-A-86784. Do badań pobierano zarówno sos, jak i ryby. Każdorazowo po otwarciu i po 7 dniach przechowywania w temperaturze 4°C do badań pobierano po dwie próbki z konserw. Pomiar absorbancji przy długości fali 500 nm wykonano na spektrofotometrze Genesys 20.

Na podstawie uzyskanych w doświadczeniu wartości przeprowadzono analizę wariancji programem statystycznym STATISTICA 10. Do oceny istotności różnic wykorzystano test t-Studenta dla par skorelowanych ($p < 0,05$).

Wyniki i dyskusja

Zawartość histaminy w konserwach po otwarciu i tygodniowym przechowywaniu przedstawiono na rys. 1.

Badania nad zawartością histaminy w makrelach z konserw prowadzili Tsai i in. (2005). Badaniom poddano żywność, która spowodowała zatrucie pokarmowe oraz pozostałe puszki z tej samej partii, będące potencjalnym źródłem zatrucia. Zawartość histaminy kształtowała się w zakresie $761,0$ do $1539,0 \text{ mg kg}^{-1}$, co znacznie przekraczało dopuszczalne normy spożycia. W prezentowanej pracy nie stwierdzono tak wysokiego poziomu histaminy, a zawartość była dużo niższa od dopuszczalnej.

Czerniejewska-Surma (2006) wykazała obecność histaminy równą $4,27 \text{ mg kg}^{-1}$ pierwszego dnia i $3,57 \text{ mg kg}^{-1}$ po czterech dniach przechowywania otwartej kon-

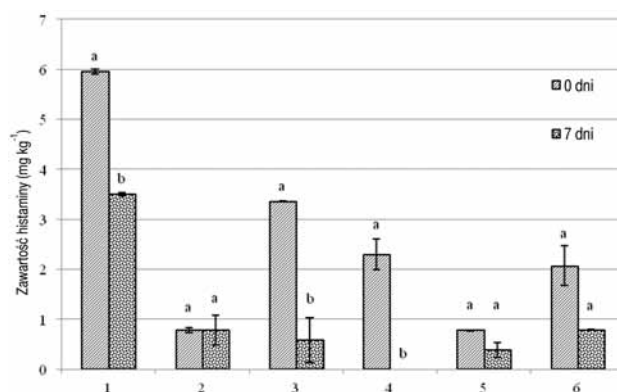
serwy „makrele w sosie pomidorowym”. Niższe wyniki zanotowała dla „podwędzonych filetów z makreli w oleju” – $2,32 \text{ mg kg}^{-1}$ po otwarciu oraz $1,75 \text{ mg kg}^{-1}$ po przechowywaniu. Wyższą zawartość histaminy wielkości 11 mg kg^{-1} w konserwach z makreli wykazali Tsai i in. (2005). Windyga i in. (1992) podają, że w analizowanych makrelach nie wykryli próbek zawierających powyżej $100 \text{ mg histaminy kg}^{-1}$.

Silva i in. (2011) oznaczyli zawartość histaminy w świeżych tuńczykach (rodzina makrelowatych) zakupionych w różnych sklepach na poziomie między $0,0$ a $0,70 \text{ mg kg}^{-1}$. Stwierdzono również obecność histaminy na poziomie $70,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Najwyższy poziom histaminy ($17,0 \text{ mg kg}^{-1}$) oznaczono w konserwach z tuńczyka rozdrabnianego w sosie pomidorowym, a w konserwach z tuńczyka w sosie ziołowym nie stwierdzono obecności histaminy. Tuńczyki pakowane w całości w oleju zawierały $1,32 \text{ mg kg}^{-1}$, a rozdrabniane w oleju $9,57 \text{ mg kg}^{-1}$. Autorzy stwierdzili występowanie histaminy we wszystkich próbkach pobranych do badań rozdrabnianych z sosem pomidorowym i w 67% próbek z olejem.

Różnice występowały również między firmami produkującymi przetwory rybne. Zawartość histaminy w tuńczykach z olejem wynosiła od $0,0$ do $11,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a w tuńczykach rozdrabnianych z sosem pomidorowym od $1,19$ do $83,7 \text{ mg kg}^{-1}$.

Uzasadnieniem wyższego poziomu histaminy w rybach z sosem pomidorowym jest wysoki poziom tej aminy w pomidorach, co również stwierdziła Czerniejewska-Surma (2006). Prawdopodobnie z tego powodu oznaczono wyższą zawartość tej aminy w „filetach z makreli w sosie pomidorowym” w porównaniu z „filetem z makreli w oleju aromatyzowanym”.

Gajewska i Ganowiak (1992) uzyskali wyższe wyniki zawartości histaminy w konserwach rybnych. W śledziu w sosie pomidorowym stwierdzili 15 mg kg^{-1} , makreli



Rys. 1. Zawartość histaminy (mg kg^{-1}) w konserwach rybnych po otwarciu i przechowywaniu chłodniczym. 1 - filety z makreli w sosie pomidorowym, 2 - filet z makreli w oleju aromatyzowanym, 3 - filety śledziowe w sosie pomidorowym, 4 - śledź w oleju, 5 - karp po grecku, 6 - szprot w sosie pomidorowym. Wartości oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$).

w oleju 30 mg kg^{-1} , a w szprocie w oleju aromatyzowanym 33 mg kg^{-1} . Największą ilość histaminy oznaczyli w helskich filetach śledziowych w oleju ($51,0 \text{ mg kg}^{-1}$). Zdaniem autorów otrzymane wyniki wskazują na użycie surowca dobrej jakości.

W przeprowadzonych badaniach analizowane próbki zawierały wielokrotnie mniej histaminy w konserwach. Zawartość histaminy w „filetach z makreli w sosie pomidorowym” po otwarciu wynosiła średnio $5,95 \text{ mg kg}^{-1}$, a po tygodniu przechowywania $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Uzyskane powyższe wartości różnią się istotnie statystycznie.

Wysoką zawartość histaminy w tuńczyku w oleju stwierdzili Saaid i in. (2009). Wynosiła ona $18,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Nie wykazali natomiast obecności tej aminy w konserwach: sardynki z sosem pomidorowym, solonej makreli w oleju i łosoś w oleju.

W prezentowanej pracy zawartość histaminy po otwarciu puszki „filetów z makreli w oleju aromatyzowanym” wynosiła $0,79 \text{ mg kg}^{-1}$, a po tygodniu $0,78 \text{ mg kg}^{-1}$, natomiast w „filetach śledziowych w sosie pomidorowym” z $3,36 \text{ mg kg}^{-1}$, obniżyła się po przechowywaniu do $0,59 \text{ mg kg}^{-1}$. Z początkowej zawartości $2,3 \text{ mg kg}^{-1}$ histaminy w konserwie „śledź w oleju”, po przechowywaniu przez tydzień w temperaturze 4°C nie wykazano obecności tej aminy. Wyniki te są zbliżone do otrzymanych przez Czerniejewską-Surmę (2006), która stwierdziła występowanie $2,55 \text{ mg histaminy kg}^{-1}$ w „filetach śledziowych w sosie pomidorowym”, $1,29 \text{ mg kg}^{-1}$ dla „śledzia wędzonego w oleju” oraz $1,62 \text{ mg kg}^{-1}$ dla „filetów śledziowych w oleju aromatyzowanym”.

Badania zawartości histaminy w świeżych filetach karpia i mięsie mielonym prowadzili Křížek i in. (2002). Zawartość histaminy po trzynastu dniach była niższa dla filetów ryb ($20,1 \text{ mg kg}^{-1}$) niż dla mięsa mielonego (205 mg kg^{-1}). Badania tych autorów dotyczyły także powstawania histaminy w zależności od sposobu przechowywania. Po dwóch tygodniach próżniowego przechowywania nie wykryto histaminy w próbkach, natomiast po przechowywaniu z dostępem powietrza zawartość histaminy wynosiła $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Křížek i in. 2004).

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono niski poziom histaminy w konserwie „karp po grecku”. W świeżo otwartych puszkach wynosiła $0,78 \text{ mg kg}^{-1}$, a po przechowywaniu chłodniczym jej wartość obniżyła się do $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$.

Zawartość histaminy w „szprocie w sosie pomidorowym” po otwarciu wynosiła $2,07 \text{ mg kg}^{-1}$, a po tygodniowym przechowywaniu $0,79$. W badaniach Czerniejewskiej-Surmy (2006) zanotowano większą ilość histaminy w „szprocie popularnym w sosie pomidorowym” równą $10,33 \text{ mg kg}^{-1}$.

Obniżający się poziom histaminy w otwartych konserwach lub pojemnikach z żywnością pochodzenia mor-

skiego w swoich badaniach stwierdzili również inni autorzy. Kose i in. (2003) podają, że poziom histaminy w żywności przetrzymywanej w otwartych pojemnikach zmniejsza się wraz z upływem czasu. Znaczący wpływ w tym przypadku odgrywa wilgotność i temperatura. Jednym z powodów zmniejszania się zawartości tej aminy może być rozwój pleśni.

Według Czerniejewskiej-Surmy (2006) powodem obniżającej się zawartości histaminy w mięsie ryb po otwarciu konserw jest rozwój drobnoustrojów, dla których histamina jest pożywieniem.

Pacheco-Aguilar i in. (1998) zwrócili uwagę na różnice w zawartości histaminy w zależności od producenta i partii konserw. Zawartość histaminy w sardynkach trzech różnych firm zawierała się w przedziale $1,4\text{--}70,3 \text{ mg kg}^{-1}$ dla pierwszej, $0,5$ do $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ dla drugiej oraz $0,8$ do $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ dla trzeciej. Dużą różnicę w zawartości histaminy między kolejnymi partiami w jednej firmie autorzy tłumaczą różną jakością surowca dostarczanego do produkcji.

Wnioski

1. Najwyższy poziom histaminy w świeżo otwartych konserwach stwierdzono w „filetach z makreli w sosie pomidorowym”, a najniższy w „karpia po grecku”
2. Po tygodniowym przechowywaniu w temperaturze chłodniczej zawartość histaminy obniżyła się we wszystkich konserwach, a w „śledziu w oleju” nie wykazano jej obecności.
3. Wszystkie konserwy przeznaczone do badań zawierały bezpieczną dla zdrowia konsumentów ilość histaminy (poniżej 200 mg kg^{-1}).

Literatura

- Berthold A., Nowosielska D. 2008 – Aminy biogenne w żywności – Medycyna Weterynaryjna 64(6): 745-748.
- Bykowski P.J. 1998 – Jakość zdrowotna surowców i produktów żywnościowych pochodzenia wodnego – Przemysł Spożywczy 7: 13-16.
- Czerniejewska-Surma B., Kołakowska A., Baranowska K. 1999 – Występowanie histaminy w żywności – Żywność Nauka Technologia Jakość 4(21): 63-72.
- Czerniejewska-Surma B. 2006 – Wpływ wybranych czynników biologicznych i zabiegów technologicznych na zawartość histaminy w artykułach żywnościowych – Wydawnictwo Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin: 44-47.
- Gajewska R., Ganowiak Z. 1992 – Ocena stopnia świeżości i przydatności spożywczej ryb i przetworów rybnych na podstawie zawartości histaminy i trimetyloaminy – Roczniki Państwowego Zakładu Higieny. 3-4(43): 245-251.
- Karovičova J., Kohajdova Z. 2005 – Biogenic Amines in Food – Chemical Papers 59(1): 70-79.
- Kose S., Quantick P., Hall G. 2003 – Changes in the levels of histamine during processing and storage of fish meal – Anim. Feed Sci. Technol. 107(1): 161-172.
- Křížek M., Pavlíček T., Vácha F. 2002 – Formation of selected biogenic amines in carp meat – J. Sci. Food Agricult. 82(9): 1088-1093.
- Křížek M., Vácha F., Vorlová L., Lukášová J., Cupáková S. 2004 – Biogenic amines in vacuum-packed and non-vacuum-packed flesh of carp (*Cyprinus carpio*) stored at different temperatures – Food Chemistry 88(2): 185-191.

- Lopez-Sabater E.I., Rodriguez-Jerez J.J., Roig-Sagues A.X., Mora-Ventura M.A.T. 1994 – Bacteriological quality of tuna fish (*Thunnus thynnus*) destined for canning: Effect of tuna handling on presence of histidine decarboxylase bacteria and histamine level – *J. Food Prot* 57(4): 318-323.
- Pacheco-Aguilar R., Lugo-Sánchez M.E., Villegas-Ozuna R.E., Robles-Burgueño R. 1998 – Histamine Quantification in Monterey Sardine Muscle and Canned Products from Northwestern Mexico – *J. Food Comp. Anal* 11(2): 188-195.
- PN-87-A-86784. Surowce i przetwory z ryb i innych zwierząt wodnych. Oznaczenie zawartości histaminy.
- Rak L. 2000 – Aminy biogenne w mięsie i przetworach mięsnych – *Postępy Nauk Rolniczych* 5: 137-151.
- Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2012. Warszawa.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 2073/2005 z dnia 15 listopada 2005 r. w sprawie kryteriów mikrobiologicznych dotyczących środków spożywczych.
- Saaïd M., Saad B., Hasani Hashim N., Salhin Mohamed Ali A., Idiris Saleh M. 2009 – Determination of biogenic amines in selected Malaysian food – *Food Chemistry* 113(4): 1356-1362.
- Silva T.M., Sabaini P.S., Evangelista W.P., Gloria M.B.A. 2011 – Occurrence of histamine in Brazilian fresh and canned tuna – *Food Control* 22(2): 323-327.
- StatSoft. Electronic Statistics Textbook.
- Tsai Y.H., Kung H.F., Lee T.M., Chen H.C., Chou S.S., Wei C.I., Hwang D.F. 2005 – Determination of histamine in canned mackerel implicated in a food borne poisoning – *Food Control* 17(7): 579-585.
- Windygą B., Grochowska A., Ścieżyńska H., Górecka K., Fonberg-Broczek M. 1992 – Oznaczanie histaminy w konserwach rybnych metodą kolorymetryczną wg Hardy-Smitha – *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny* 2(43): 193-199.

Przyjęto po recenzji 01.04.2014 r.

CHANGES IN HISTAMINE CONTENT IN CANNED FISH DURING COLD STORAGE

Andrzej Ochrem, Piotr Zapletal, Maria Szczuka, Karolina Trzyniec, Grzegorz Styra

ABSTRACT. Histamine is a biogenic amine formed by the decarboxylation of histidine by microorganisms or by endogenous enzymatic pathways. Histamine is present in food of both plant and animal origin. While histamine content in food at low levels is not dangerous to human health, because it is detoxified in the body, an excess of it can cause food poisoning. The aim of this study was to evaluate the content of histamine in canned fish after opening and cold storage for one week at 4 °C. The highest content of histamine was noted after opening in fillets of mackerel in tomato sauce at 5.95 mg kg⁻¹, while the lowest content was in mackerel in aromatized oil and in Greek carp at 0.78 mg kg⁻¹. During cold storage, the histamine content in all the cans decreased. The lowest values were recorded for Greek carp at 0.39 mg kg⁻¹ and for herring in oil in which no histamine was detected. These canned products meet EU directive requirements and are safe for the consumer.

Keywords: canned fish, histamine, cold storage