

## 发酵豆制品中生物胺与氨基甲酸乙酯的污染与控制

周凯<sup>1,3</sup>, 黄开胤<sup>2</sup>, 张笑<sup>1</sup>, 李思豪<sup>1</sup>, 邱昌扬<sup>1</sup>, 徐振林<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>九江学院江西油茶研究中心/药学与生命科学学院 江西九江 332005

<sup>2</sup>华南农业大学食品学院 广州 510641

<sup>3</sup>深圳市通量检测科技有限公司 广东深圳 518102)

**摘要** 以蛋白质丰富的豆类或豆粕等为主要原料,经发酵制得的发酵豆制品,具有独特的风味和丰富的营养价值。然而,传统发酵豆制品的原料和加工过程中存在的安全隐患也备受关注。研究表明,发酵豆制品中普遍存在胺(氨)类代谢物,尤其是生物胺与氨基甲酸乙酯污染且含量较高。目前,通过筛选原料及发酵剂,优化发酵工艺,添加抑制剂及采用生化方法降解,是控制生物胺与氨基甲酸乙酯污染的主要途径。本文综述近年来不同发酵豆制品中生物胺与氨基甲酸乙酯的污染情况,阐明其形成规律与机制,重点分析发酵豆制品中氨基甲酸乙酯与生物胺控制策略及其对品质和风味的影响。由于大部分发酵豆制品采用半敞开式发酵,因此工艺优化与添加抑制剂是减少有害氨(胺)积累的低成本且可操作性的方法。

**关键词** 发酵豆制品; 氨基甲酸乙酯; 生物胺; 工艺; 抑制剂

**文章编号** 1009-7848(2024)04-0456-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.04.043

豆类,包括普通大豆(*Phaseolus vulgaris*, L.)、鹰嘴豆(*Cicer arietinum* L.)、豌豆(*Pisum sativum* L.)和扁豆(*Lens culinaris* L.)等,营养成分丰富,是植物蛋白质和能量的主要来源,然而,不经过处理的豆类中存在许多抗营养成分,且营养素难以消化利用<sup>[1]</sup>。发酵豆制品,是指以豆类、豆粕等为发酵基质,在多种微生物作用下,发酵成具有特定风味和形态的食品或者调味品<sup>[2]</sup>。发酵可将豆类中的大分子分解成可溶性小分子化合物,消除抗营养因子,提升人体利用率且增强风味,同时增加了原料原本没有的多种生理功能,如抗氧化性、抗炎、抗骨质疏松、免疫调节等<sup>[3]</sup>。各种发酵豆制品,如味噌、纳豆、大酱、清国酱、豆瓣酱、豆豉和酱油等,受到世界消费者的好评。近年来,发酵豆制品消费市场发展迅速,在部分地区已成为肉类蛋白的替代来源。文献数据显示全球纳豆年产量超过 70 万 t<sup>[4]</sup>,酱油产量超过 11 亿 t<sup>[5]</sup>,部分地区如印尼豆豉的人均消费量达每年 10.1 kg<sup>[6]</sup>,日本的酱油人均消费量每年超过 9 L<sup>[7]</sup>。然而,受豆类原料

组分、加工工艺、发酵微生物以及环境因素的影响,发酵豆制品在加工与贮藏过程中,极易污染杂菌并产生内源性有害物质,包括生物胺(BAs)<sup>[2]</sup>、氨基甲酸乙酯(EC)<sup>[8]</sup>等。发酵豆制品中丰富的氨基酸组成是 BAs 与 EC 积累的主要因素,部分地区发酵豆制品中如酱油、腐乳中 BAs 与 EC 含量接近甚至超过摄入风险值<sup>[9-10]</sup>,需密切关注。我国作为豆制品生产与消费大国,控制发酵豆制品中 BAs 与 EC 含量,有助于提升我国发酵豆制品食用安全性,保障消费者健康。

### 1 危害与限量

BAs 与 EC 均属于含氮化合物(主要为氨基酸)的不完全代谢而生成的有害胺(氨)类物质<sup>[11]</sup>。BAs 是一类不挥发的低分子质量含氮有机碱,在发酵过程中,通过相应的氨基酸脱羧而形成<sup>[12]</sup>。适量的 BAs 是维持细胞生长与代谢所必需的,胺氧化酶可维持机体正常代谢或摄入的 BAs 平衡,过量摄入则导致食物中毒,其中组胺与酪胺毒性最大<sup>[13]</sup>。此外,BAs 能够与亚硝酸盐反应形成亚硝胺,毒性进一步增加<sup>[14]</sup>。EC 具有神经毒性和强致癌性,可直接导致人类神经系统紊乱和肝脏损伤<sup>[15]</sup>,2007 年被国际癌症研究机构(IARC)列为 2A 级致癌物,机体摄入的 EC 部分直接排出体外或酯酶水解,部分经 N-羟基化和侧链氧化形成 N-羟基-氨

收稿日期: 2023-07-10

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(32060578);  
江西省自然科学基金青年基金项目(20224BAB  
215048)

第一作者: 周凯,男,博士,副教授

通信作者: 徐振林 E-mail: jallent@163.com

基甲酸乙酯和乙烯基-氨基甲酸乙酯,具有致癌性<sup>[16]</sup>。

由于 BAs 种类与消费个体差异,很难确定其安全限量<sup>[17]</sup>。据报道,酪胺单次摄入 100 mg 会造成偏头痛;组胺摄入量超过 40 mg 可产生中毒症状,需重点关注<sup>[13]</sup>。研究建议,食物中 BAs 上限为:组胺为 50~100 mg/kg,酪胺为 100~800 mg/kg, $\beta$ -苯乙胺为 30 mg/kg,总 BAs 为 1 000 mg/kg<sup>[18]</sup>。目前针对 BAs 限量要求主要集中在对水产品 and 葡萄酒的组胺上,例如欧盟、俄罗斯、越南等对水产品罐头中组胺限量规定为不超过 100 mg/kg,美国要求金枪鱼罐头中组胺含量不得超过 50 mg/kg<sup>[19]</sup>。EC

毒性及食品污染水平有较为深入的研究,其限量规定较早,联合国粮农组织(FAO)推荐食品中 EC 含量不得超过 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[20]</sup>。值得注意的是,发酵食品尤其是部分豆类发酵食品中,BAs 和 EC 含量较高,而这些食品在某些地区摄入量很大,暴露风险较高<sup>[21]</sup>。尽管目前并没有针对发酵豆制品制定 BAs 和 EC 的限量标准,但研究人员建议在现有工艺水平上尽可能控制其产品含量<sup>[17,22]</sup>。

## 2 污染情况

几乎所有发酵豆制品中均可检出 BAs(表 1),而不同发酵豆制品中 BAs 含量不同,即使同一地

表 1 发酵豆制品中氨基甲酸乙酯与生物胺污染水平

Table 1 The survey of ethyl carbamate and biogenic amines level in fermented soybean products

年度	国家/地区	发酵豆制品 种类	BAs			EC/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	文献
			组胺/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	酪胺/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	BAs 总量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$		
2010	韩国	味增	ND~24.4	ND~66.7	-	-	[18]
2012	日本	纳豆	ND~6.1	ND~300.2	-	-	[25]
	韩国	纳豆	ND~34.4	ND~290.5	-	-	[25]
2015	西班牙	酱油	ND~1.0	0.9~1.5	-	-	[26]
		豆瓣酱	ND~51.2	ND~156.8	-	-	[26]
		纳豆	ND	ND	-	-	[26]
2017	韩国	大酱	ND~12.8	ND~25.1	ND~415.08	-	[27]
2018	中国	腐乳	ND~106.5	ND~335.3	61.7~671.8	-	[28]
2018	韩国	清麴酱	ND~408.7	ND~251.7	-	-	[10]
2019	中国	豆瓣酱	3.3~140.3	3.7~189.3	86.9~611.8	-	[29]
2020	中国	豆豉	ND~111.2	ND~18.3	88.6~321.8	-	[30]
		腐乳	ND~579.0	ND~447.2	781.1~2317.1	-	[30]
	中国	甜面酱	ND~0.8	2.4~6.2	13.1~45.1	-	[31]
	中国	大酱	ND~813.7	ND~1075.4	108.3~3670.5	-	[23]
2022	中国	纳豆	ND~2.4	ND~13.8	8.48~162.2	-	[32]
2013	中国	甜面酱	-	-	-	50.2~67.4	[33]
		豆瓣酱	-	-	-	55.9~58.2	[33]
		酱醪	-	-	-	78.9~125.2	[33]
		酱油	-	-	-	ND~34.9	[33]
2016	中国	甜面酱	-	-	-	ND	[24]
2017	中国	腐乳	-	-	-	30.2~273.1	[16]
		黄豆酱	-	-	-	ND~9.3	[16]
		豆豉	-	-	-	ND~11.4	[16]
		醋	-	-	-	11.6~13.3	[16]
		酱油	-	-	-	ND~64.97	[16]
		豆豉	-	-	-	ND~65.1	[34]
2018	中国	豆豉	-	-	-	ND~65.1	[34]
	英国	酱油	-	-	-	3.0~78.0	[35]
		中国香港	-	-	-	1.8~17.0	[35]
2020	美国	-	-	-	ND~84.0	[35]	

注:“ND”. 未检出;“-”. 未提及。

区的同种发酵豆制品的 BAs 组成差异也极大;EC 主要在部分发酵豆制品中检出。以组胺 100 mg/kg、酪胺 800 mg/kg 和 EC 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  为限量基准,大部分发酵豆制品均处于安全范围内,而豆瓣酱、豆豉、腐乳及东北大酱均有样品超标,尤其是东北大酱的组胺与酪胺含量最高,分别达 813.7 mg/kg 与 1 075.4 mg/kg,腐乳(尤其是红腐乳)的 EC 含量达 273.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[23-24]</sup>。酱油是部分亚洲国家人口摄入 EC 的主要食品<sup>[22]</sup>。尽管部分发酵豆制品日摄入量较低,但常用在鱼肉、香肠等高 BAs 与 EC 食品的

制作过程中,进一步增加了摄入风险。此外,一些发酵豆制品如东北大酱和自产腐乳等的生产并不经过灭菌,随着贮藏时间延长,BAs 与 EC 含量将继续增加。

### 3 积累机理

发酵豆制品中 BAs 与 EC 主要通过微生物的氨基酸代谢形成(图 1),二者的积累均需要 3 个重要条件:丰富的氨基酸前体物质、关键微生物及适宜的发酶环境<sup>[8,12]</sup>。

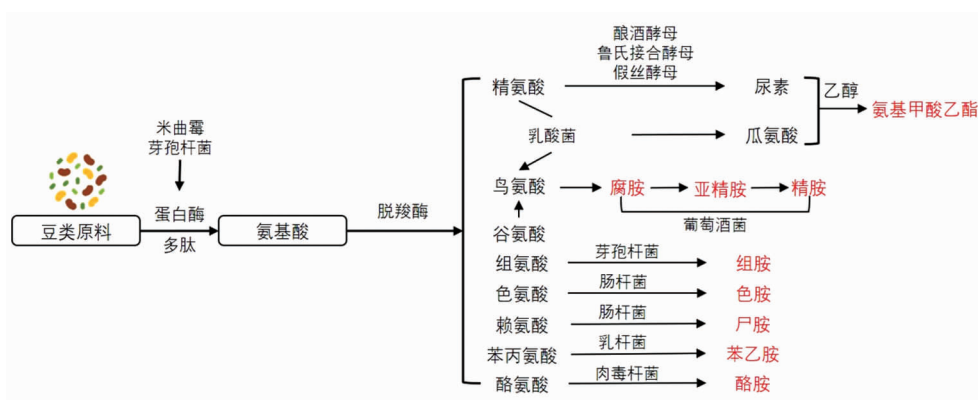


图 1 发酵豆制品中氨基甲酸乙酯与生物胺主要形成途径及相关微生物

Fig.1 The formation pathways of ethyl carbamate and biogenic amines in fermented soybean products and its related microorganisms

#### 3.1 氨基酸前体

蛋白酶将富含蛋白质的豆类原料分解成多种氨基酸,成为 BAs 与 EC 的丰富前体物质来源<sup>[36-37]</sup>。在酱油生产的各个阶段,如黄豆浸泡过程、大曲的制备、酱醪发酵过程中的乳酸菌、米曲霉与酵母菌共同作用下,将蛋白质水解成多肽和氨基酸,至酱醪发酵中期,精氨酸含量超过 3 mg/mL,组氨酸和酪氨酸等 BAs 前体均超过 1 mg/mL<sup>[16]</sup>。同样,纳豆、腐乳等固态发酵的豆制品中在发酵 1 d 后,总游离氨基酸极显著升高<sup>[38]</sup>。BAs 是通过微生物的氨基酸脱羧直接形成,BAs 与相应氨基酸含量密切相关<sup>[39]</sup>;EC 主要前体物质的来源氨基酸为精氨酸,在多个发酵食品中精氨酸与 EC 含量显著相关<sup>[40]</sup>。

#### 3.2 关键微生物

氨基酸需要通过发酵微生物的脱羧转氨作用形成 BAs 与 EC 前体。发酵豆制品的生产多采用开放式发酵,具有高丰度的发酵微生物<sup>[41]</sup>,肠球菌

属和芽孢杆菌属等多种微生物参与了 BAs 的形成<sup>[10]</sup>,也受酵母的脱羧作用影响<sup>[42]</sup>。然而,近年来大量研究表明,BAs 的积累量并不与产胺菌种属相关,只与特定的产胺菌有关<sup>[43]</sup>。因此,发掘不同发酵豆制品的特征产胺菌,并针对性的进行调控,是有效降胺的关键。EC 的形成需要通过其前体物质与乙醇反应。在发酵豆制品中,尿素与瓜氨酸为 EC 的主要前体物质,二者均源于精氨酸代谢。酵母在精氨酸酶(CAR1 编码)作用下降解精氨酸产生尿素,氮代谢阻遏效应促进了尿素的积累<sup>[44]</sup>。瓜氨酸则通过具有精氨酸脱亚氨基(ADI)途径的微生物代谢精氨酸产生,涉及的主要微生物有嗜盐四联球菌(*Tetragenococcus halophilus*)、乳酸片球菌(*Pediococcus acidilactici*)、融合魏斯氏菌(*Weissella confusa*)等。需要注意的是,发酵豆制品如酱油、豆瓣酱等自然形成的乙醇含量较低(一般在 2%以下),成为 EC 的主要限制因素<sup>[45]</sup>;而腐乳在制作过程中外源添加了乙醇,导致 EC 含量

极高<sup>[46]</sup>。

### 3.3 环境因素

发酵过程中盐度、pH、温度等多种环境因素直接影响 BAs 与 EC 的形成。盐度是影响发酵的主要因素之一,研究表明低盐酱油鲜味成分更丰富,高浓度的食盐显著抑制了产胺微生物代谢,显著降低 BAs 水平<sup>[47]</sup>;高浓度的盐也降低了酵母与具有 ADI 途径细菌的精氨酸代谢能力,进而影响 EC 前体的积累<sup>[48]</sup>。除此之外,适宜温度和偏酸性的 pH 为 BAs 形成提供了有利环境条件<sup>[49]</sup>,高温尤其是灭菌温度以及 pH 4.5 左右的条件下,EC 前体更容易与乙醇反应,显著提升了 EC 污染水平<sup>[45]</sup>。

## 4 控制策略

降低发酵豆制品中 BAs 与 EC 含量是业界共

识,国内外学者在实验室与工业水平均做了诸多尝试。然而,二者的积累是多种因素共同作用的结果,受发酵工艺、发酵微生物、环境卫生条件差异等的限制,很难通过单一手段进行控制。目前主要采用工艺优化、添加化学抑制剂及优化发酵菌等方法。

### 4.1 工艺参数优化

发酵豆制品的生产大多历经微生物混合发酵,其 EC 和 BAs 的积累与发酵原料、发酵环境与储存条件等密切相关。优化工艺具有操作简便、易于实现且对产品营养及品质影响较小等优点,是控制 EC 和 BAs 水平的重要举措。由于不同发酵豆制品生产过程的独特性,调整控制有害氨(胺)含量的工艺策略有所差别。主要包括对原料的预处理、调节发酵与贮藏工艺、减除工艺等(表 2)。

表 2 豆类发酵食品中氨基甲酸乙酯与生物胺的减除工艺

Table 2 The elimination of ethyl carbamate and biogenic amines in fermented soybean products via technology optimization

污染物	工艺技术	作用种类	消减效果	参考文献
EC	改进工艺(控氧、降低 pH、减少乙醇等)	腐乳	均有效减少发酵与贮藏过程中 EC 含量	[50]
	降低发酵温度	酱油	15 °C 发酵样品中 EC 含量约为 30 °C 发酵的一半	[51]
	降低灭菌温度	酱油	80 °C 灭菌样品中 EC 较 90 °C 灭菌减少 34.8%	[45]
	硅藻土吸附	酱油	去除率达 56.3%	[52]
	碳吸附	酱油	去除率约 45.0%	[53]
	脲酶添加	豆瓣酱	显著降低(17.3%~38.4%)添加前体物质的模拟体系中 EC 含量	[54]
	BAs	大豆代替豆粕发酵	酱油	总胺降低 18.3%
米糠/麸皮(淀粉原料)		酱油	总胺含量降低约 25.0%,对组胺、亚精胺抑制效果好	[56]
提高原料蒸煮温度/适宜盐度		黄豆酱	不低于 115 °C 的蒸煮温度总胺维持较低水平;7% 以上高盐样品的 BAs 总量较低	[57]
改进发酵工艺(温度、时间、盐度)		酱油	比传统酿造量降低了 89.11%	[58]
冷藏		腐乳	低温贮藏对 BAs 总量影响小,开盖后及时食用	[59]
4 °C 冷藏与 $\gamma$ -辐照		白腐乳/臭干	有效抑制贮藏过程中 BAs 的积累	[60]
发酵前辐照		发酵豆瓣酱	对酪胺、组胺和腐胺抑制效果较好	[61]
微波杀菌结合低盐发酵		腐乳	相比于高盐发酵样品总 BAs 含量减少 46%	[62]

4.1.1 豆类原料 原料是影响 EC 与 BAs 形成的基本因素,主要原因是:1) 原料本身的卫生条件(微生物)影响后续发酵<sup>[63]</sup>,对于自然发酵的豆制品尤为重要;2) 原料中富含的 EC 与 BAs 本身及

其前体氨基酸<sup>[64]</sup>。前者可通过发酵前的蒸煮灭菌处理并控制环境卫生实现;后者则需通过筛选合适的发酵豆类原料。曹忠娜<sup>[55]</sup>发现相较于豆粕发酵,黄豆发酵可显著减少酱油的 BAs 总量。EC 的

主要前体为尿素与瓜氨酸,均与原料中精氨酸含量密切相关,通过种植过程中控制氮肥施用、加工漂洗等操作,可减少原料中精氨酸含量<sup>[65]</sup>。

4.1.2 加工与贮藏工艺 发酵及贮藏过程是 EC 与 BAs 积累的主要阶段,明确二者积累的关键形成阶段有助于直接降低其污染水平。研究显示,酱油中 EC 主要积累于生酱油热提取(40.6%)和灭菌(42.9%)阶段<sup>[51]</sup>,BAs 主要积累于乙醇发酵阶段<sup>[39]</sup>;添加乙醇后腐乳在贮藏过程中 EC 水平显著升高<sup>[24]</sup>,而臭豆腐在发酵后期,BAs 总量显著提升<sup>[66]</sup>。针对主要积累阶段的工艺调整均取得了较好的控制效果,且对品质的影响可控<sup>[58,67]</sup>。

温度通过调控微生物代谢直接影响发酵豆制品中 BAs 与 EC 前体物质的积累水平。产胺菌积累 BAs 的最佳温度为 20~37℃,在温度低于 5℃及高于 40℃时,微生物脱羧产胺能力受到抑制<sup>[68]</sup>,然而受食品基质的影响稍有不同,Liu 等<sup>[31]</sup>发现在 45℃条件下发酵豆瓣酱每 10 天 BAs 增加量约为 25℃条件下的 3 倍。尿素与瓜氨酸等 EC 前体的形成与微生物氮代谢密切相关,需要维持一定温度以利于微生物代谢<sup>[69]</sup>。此外对于 EC 形成而言,高温可促进前体物质与乙醇反应<sup>[45]</sup>。尽管冷藏对控制 EC 和 BAs 的形成有积极作用<sup>[24]</sup>,但对于部分发酵豆制品如大酱,低温不利于酱的成熟,显著延长了生产时间。

盐是以大豆为基础的发酵产品制备过程中的重要辅料,在开放发酵环境下,盐对抑制腐败和致病微生物、调控风味形成起关键作用。研究指出许多发酵豆制品的 BAs 水平受盐浓度影响显著:高盐和中盐环境下发酵豆瓣酱中的组氨酸脱羧酶完全失活,低盐豆瓣酱的 BAs 浓度显著提升,然而存在大量不良风味化合物和条件致病菌<sup>[70]</sup>;同样在酱油中,酱醪中 BAs 含量随着盐浓度增加而降低<sup>[71]</sup>,16%盐浓度发酵下酱醪中组胺为 22%盐浓度的 2.4 倍<sup>[58]</sup>。因此,在减盐饮食的背景下,需要充分考虑发酵豆制品的安全品质与风味影响。

发酵豆制品中乳酸菌的存在导致其 pH 值呈快速下降趋势,抑制了杂菌生长,有利于控制发酵品质<sup>[72]</sup>。然而,低 pH 值能激发微生物脱羧抵抗酸胁迫的能力,进而提升 BAs 的积累<sup>[68]</sup>,解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)在 pH 值为 5 的

豆瓣酱中模拟发酵时,BAs 产量最高,随着 pH 值降低而降低<sup>[31]</sup>。酱醪的 pH 值在降至 4.9 左右时才开始检测到 EC,且在热加工过程中,低 pH 值有利于前体物质与乙醇反应形成 EC<sup>[58]</sup>。适当控制 pH 下降速率,有利于蛋白转化,且对控制 EC 与 BAs 形成有积极影响。

此外,杀菌工艺、超声处理、光照条件及后续煮沸、蒸炒等条件,也可影响发酵豆制品中 BAs 与 EC 水平。总的来说,工艺的改变主要通过影响微生物的氮代谢<sup>[31]</sup>、BAs 与 EC 的稳定性<sup>[73]</sup>、EC 前体物质化学反应<sup>[45]</sup>来实现。

4.1.3 减除工艺 除了优化工艺外,对除去发酵豆制品中已经形成的 EC 和 BAs 也做了多种探索。活性炭、硅藻土等吸附剂是减除有害物质的常见方法,活性炭能有效降低酱油中约 45%~47%的 EC<sup>[53]</sup>,然而其非特异性吸附会导致发酵食品风味下降与营养物质的损失。因此,特异性降解 BAs、EC 及其前体物质的酶成为近年来的研究热点。研究表明,豆瓣酱发酵体系加入脲酶可显著降低 EC 含量<sup>[54]</sup>,对酱油中 EC 也有较好的效果<sup>[74]</sup>,BAs 可以通过胺氧化酶进行降解<sup>[75]</sup>。然而受环境影响,部分降解酶对实际发酵样品的效果不佳。例如在红腐乳中添加脲酶,对 EC 含量没有明显的影响<sup>[24]</sup>。此外,提出了利用葡萄糖/组胺的美拉德反应作为一种新的控制组胺的方法<sup>[76]</sup>。

## 4.2 添加抑制剂

发酵豆制品尤其是传统发酵豆制品工艺条件成熟,不容易改良,而添加抑制剂降低 EC 与 BAs 的方法,具有易于操作、成本低等显著优点,在实际加工过程中备受青睐。目前在发酵豆制品中添加的抑制剂主要分为 3 种类型(表 3):化学成分、植物及其提取物和天然产物单体。直接添加化学物质主要通过调控关联微生物代谢,降低氧气等关联因素,抑制前体转化等方式,进而控制 EC 与 BAs 水平,例如直接在腐乳汤汁中添加焦亚硫酸钠或乙醇,分别通过调控氧气含量与脱羧酶活性,使得后熟与贮藏过程中 EC 与 BAs 含量增加极少<sup>[50,77]</sup>。

由于化学成分的添加需要高浓度才能起效,其添加需要遵循限量标准,探索具有潜在健康作用的植物源性天然产物用于控制 EC 与 BAs 水平

更容易接受。Shukla 等<sup>[78]</sup>研究表明,豆砖进行盐水发酵时,添加银杏叶醇提取物获得的豆酱具有最佳的质量和安全性,总 BAAs 含量降低至忽略不计。利用宏基因组学和宏转录组学分析发现,添加的植物成分主要通过影响与 BAAs 积累相关的发酵菌群实现抑制效果<sup>[79]</sup>。尽管多种植物提取物能同时降低多菌种发酵过程中 EC 与 BAAs 含量<sup>[80-81]</sup>,但其难以明确的有效成分导致应用受限。明确能够抑制

产胺菌及 EC 前体物质代谢的天然产物单体,有助于针对性降低 EC 与 BAAs 的积累。目前已发现槲皮素及其类似物、儿茶素等天然成分单体具有显著抑制作用(表 3),由于不同发酵豆制品关键微生物不明确,抑制剂的作用机制不明确,目前无法通过预测进行单体筛选,实际应用过程仍需要经过繁复的验证,值得深入研究。

表 3 影响发酵豆制品中氨基甲酸乙酯与生物胺积累的抑制剂

Table 3 The inhibitor which effect biogenic amines and ethyl carbamate accumulation in fermented soybean products

抑制剂类型	添加物	作用种类	作用效果	参考文献
化学成分	焦亚硫酸钠	腐乳	添加 2 g 至 150 mL 汤汁中,EC 基本不增加	[54]
	鸟氨酸	酱油	降低模拟溶液中 23.7%~37.4%EC 含量	[34]
	冰乙酸	酱油	制曲过程中添加,有效地降低亚精胺、精胺及组胺的积累	[59]
	乙醇	腐乳	汤汁中添加,可降低水溶性蛋白含量,降低 BAAs 总量	[77]
植物及其提取物	葡萄籽提取物	豆瓣酱	贮藏过程中添加 300 mg/kg 柚籽提取物,对腐胺抑制效果最佳	[82]
	香料(姜粉)	腐乳	2%的姜粉对组胺、酪胺和总 BAAs 抑制效果最佳	[83]
	香菜	酱油	抑制组胺、腐胺和酪胺,抑制率约 50%	[79]
天然成分单体	槲皮素	酱油	与鸟氨酸联合使用,可降低酱油灭菌中 EC 的形成,减少 40%以上	[34]
	没食子酸、芦丁	发酵食品	最高同时降低 64.7%和 19.3%的 EC 及瓜氨酸	[84]
	儿茶素	豆瓣酱	在大曲发酵前添加 3 g/kg 儿茶素,最高降低总 BAAs 至对照组一半	[82]

### 4.3 优化发酵菌

发酵豆制品中 EC 与 BAAs 的积累与其特征微生物对基质中的氨类物质的选择性吸收与代谢密切相关<sup>[85]</sup>,调控关键微生物及其氨类物质的代谢是关键。然而与发酵酒精饮料不同,发酵豆制品主要以敞开或者半敞开发酵为主,除初始菌株(主要为霉菌、芽孢杆菌)外,发酵微生物主要来源于环境与发酵容器。具有氨基酸脱羧酶活性的多种微生物如假单胞菌、肠球菌、肠杆菌等细菌会污染发酵原料,增加 BAAs 及 EC 前体物质的生成几率<sup>[86]</sup>。故难以通过调控氮代谢物阻遏效应的关键基因,或者构建食品级的代谢工程菌株抑制 EC 及 BAAs 的积累。因此,目前主要通过筛选的发酵剂与降解菌进行微生物调控。

4.3.1 发酵剂筛选 目前认为,发酵菌的筛选不仅可以提高发酵豆制品的营养与健康功能,还可以影响产品的安全性<sup>[72]</sup>。大多数发酵豆制品如大

酱、豆瓣酱、酱油等,曲霉属为其初始菌株,发酵阶段逐渐转变成细菌(魏斯氏菌、葡萄球菌、四联球菌等)与酵母(结合酵母、假丝酵母等)为主。多个研究表明采用筛选的单一或复合发酵剂进行初始发酵或中途添加,通过影响微生物群间演替,可降低发酵过程及产品中 BAAs 水平<sup>[87]</sup>;采用 6 种霉菌发酵的豆豉中的 BAAs 总量为 22.47~40.95 mg/kg,其中接种雅致放射毛霉(*Actinomucor elegans*)的豆豉的 BAAs 总量最低,适合安全快速发酵<sup>[88]</sup>;郭琳洁等<sup>[89]</sup>利用大酱中筛选出来的黑曲霉 DPUM-J2 和毕赤酵母 DPUYJ8 用于东北大酱发酵,总 BAAs 含量相比商业发酵大酱降低了 52.07%,组胺的抑制率达 98%;利用总状毛霉(*Mucor racemosus*)发酵的腐乳中常用的 BAAs 如尸胺、亚精胺、精胺、组胺和酪胺水平显著低于其它毛霉菌株混合发酵<sup>[90]</sup>;同样,在酱醪发酵过程中,接种耐盐酵母与优势风味菌,通过影响酸胁迫反应、微生物群落演替、抑

制脱羧酶表达以及改变氧化还原电位等降低 BA 的积累<sup>[61,91-92]</sup>。然而,也有部分研究发现接种皱状假丝酵母(*Candida versatilis*)和鲁氏接合酵母(*Zygosaccharomyces rouxii*)反而导致 BA 总量的增加,这可能是酵母脱羧酶作用导致<sup>[42]</sup>。

发酵豆制品中 EC 主要通过微生物的精氨酸代谢前体与乙醇反应形成,因此筛选的发酵剂需要精氨酸代谢能力弱或者积累 EC 前体能力弱。例如将精氨酸途径缺陷菌株植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*)KCTC 3928 接种至大酱中,EC 含量低于 0.01  $\mu\text{g/g}$ <sup>[93]</sup>;除筛选外,Wakinaka 等<sup>[94]</sup>对酱醪中主要负责瓜氨酸积累的嗜盐四联球菌(*Tetragenococcus halophilus*)进行诱变选育,获得了 5 个缺乏精氨酸脱亚胺酶活性的菌株,将其作为发酵剂可以减少酱油中 EC 形成,然而不利于精氨酸利用;Zhang 等<sup>[95]</sup>利用酱醪中分离的 1 株高利用精氨酸且低积累瓜氨酸的解淀粉芽孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*)JY06 用于酱油发酵,改善了酱油风味同时降低了 EC 及瓜氨酸水平,避免了精氨酸浪费。

4.3.2 降解菌应用 除了应用控制有害胺类代谢物形成的发酵微生物外,筛选能够降解有害氨(胺)类代谢物或其前体物质的微生物应用于发酵过程或终产品,也可产出低 EC 与 BA 的发酵豆制品<sup>[96]</sup>。

Cheng 等<sup>[97]</sup>从不同发酵食品中分离了多株能够降解 BA 的异常威克汉姆酵母(*Wickerhamomyces anomalus*)和粉状米勒酵母(*Milleromyces farinosa*),对模拟溶液及酱油均有一定的降解效果。王雪邴等<sup>[98]</sup>将发酵蔬菜中筛选的干酪乳杆菌 FV006 应用于酱油、豆瓣酱等食品中,对色胺、尸胺、组胺等 BA 具有降解效果。将植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*)HM24 接种至大酱中,对 6 种 BA 的降解率均超过 30%<sup>[23]</sup>。需要关注的是,BA 降解菌只降解特定 BA,且具有部分 BA 合成能力,实际使用前需要进行模拟分析及规模验证。目前对 EC 及其前体物质的降解菌筛选较多,主要用于酒精饮料的后续降解,发酵豆制品中应用较少,主要原因可能有:发酵豆制品主要以固体或者半固态形式存在,降解菌难以发挥作用;发酵豆制品 EC 主要形成于发酵中后期,发酵过程中接

种的降解菌 EC 降解能力不足。

此外,从具体发酵豆制品中筛选具有 EC 和 BA 降解活性的微生物及其降解酶用于该食品本身,安全性与减除效果更佳。例如,从豆瓣酱样品中筛选出具有 BA 降解能力的乳酸片球菌 M-28,组胺和酪胺的最高降解率分别达到 89.02% 和 31.49%<sup>[99]</sup>;从酱醪样品中筛选出的解淀粉芽孢杆菌 JY06 在高浓度 NaCl 条件下,同时降低 EC 及其前体瓜氨酸含量为对照组的 1/5 以上<sup>[95]</sup>。除了直接应用筛选的降解菌外,将降解菌的降解酶基因进行优势菌的异源过表达或纯化后直接应用,可避免造成发酵微生物的过度差异<sup>[74]</sup>。

## 5 展望

发酵豆制品的营养属性和健康功能受到越来越多消费者与研究者的关注,然而其丰富的氨基酸组分与特殊的发酵方式导致部分发酵豆制品中 EC 和 BA 污染水平较高,不利于消费安全。亟待完善发酵豆制品生产过程、产品及贮藏过程中 EC 和 BA 污染的监控与评估,以便尽快制定推荐性标准,对提升我国发酵豆制品品质及其竞争力具有重要意义。

目前,以现有技术手段控制的 EC 和 BA 水平是发酵食品生产贮运过程的共识,研究者们开发了多种 EC 和 BA 控制策略,包括优化工艺、添加抑制剂、应用发酵微生物等,然而由于发酵豆制品种类繁多,发酵过程涉及微生物复杂,EC 和 BA 形成规律及其机制差异较大,实际应用并不广泛,未形成预防控制技术措施指南。基于发酵豆制品生产工艺及复杂微生物协同发酵现状,在目前技术条件下,适当调整工艺及添加抑制剂是更好降低发酵豆制品中的 EC 和 BA 含量的方法。

## 参 考 文 献

- [1] THOMPSON H J. Dietary bean consumption and human health[J]. *Nutrients*, 2019, 11(12): 3074.
- [2] PARK Y K, LEE J H, MAH J H. Occurrence and reduction of biogenic amines in traditional Asian fermented soybean foods: A review[J]. *Food Chemistry*, 2019, 278: 1-9.
- [3] QIAO Y L, ZHANG K N, ZHANG Z C, et al.

- Fermented soybean foods: A review of their functional components, mechanism of action and factors influencing their health benefits[J]. *Food Research International*, 2022, 158: 111575.
- [4] AFZAAL M, SAEED F, ISLAM F, et al. Nutritional health perspective of natto: A critical review[J]. *Biochemistry Research International*, 2022, 2022: 5863887.
- [5] SASSI S, WAN -MOHTAR W A A Q I, JAMALUDIN N S, et al. Recent progress and advances in soy sauce production technologies: A review[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45(10): e15799.
- [6] AHNAN -WINARNO A D, CORDEIRO L, WINARNO F G, et al. Tempeh: A semicentennial review on its health benefits, fermentation, safety, processing, sustainability, and affordability[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2021, 20(2): 1717-1767.
- [7] LEE B Q, KHOR S M. 3-Chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in soy sauce: A review on the formation, reduction, and detection of this potential carcinogen[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2015, 14(1): 48-66.
- [8] CHEN Y, ZENG W, FANG F, et al. Elimination of ethyl carbamate in fermented foods[J]. *Food Bioscience*, 2022, 47: 101725.
- [9] GONG X, WANG X, QI N, et al. Determination of biogenic amines in traditional Chinese fermented foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC)[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2014, 31(8): 1431-1437.
- [10] JEON A R, LEE J H, MAH J H. Biogenic amine formation and bacterial contribution in *Cheongguk-jang*, a Korean traditional fermented soybean food[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2018, 92: 282-289.
- [11] 周景文, 堵国成, 陈坚. 发酵食品有害氨(胺)类代谢物: 形成机制和消除策略[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(9): 8-25.
- ZHOU J W, DU G C, CHEN J. Harmful amines (ammonia) metabolites in fermented foods: Formation mechanism and the elimination strategy[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11(9): 8-25.
- [12] GAO X, LI C, HE R, et al. Research advances on biogenic amines in traditional fermented foods: Emphasis on formation mechanism, detection and control methods[J]. *Food Chemistry*, 2022, 405: 134911.
- [13] DOEUN D, DAVAATSEREN M, CHUNG M S. Biogenic amines in foods[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2017, 26(6): 1463-1474.
- [14] SHAO X, XU B, CHEN C, et al. The function and mechanism of lactic acid bacteria in the reduction of toxic substances in food: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2022, 62(21): 5950-5963.
- [15] PARK M, JEONG M K, KIM M, et al. Modification of isoflavone profiles in a fermented soy food with almond powder[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(1): C128-C134.
- [16] 周凯. 酿造酱油中氨基甲酸乙酯的检测与控制技术研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2019.
- ZHOU K. Study on the quantitative strategies and mitigation proposals of ethyl carbamate in soy sauce [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2019.
- [17] HAZARDS E P O B. Scientific opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods[J]. *EFSA Journal*, 2011, 9(10): 2393.
- [18] BYUN B Y, MAH J H. Occurrence of biogenic amines in Miso, Japanese traditional fermented soybean paste[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(12): T216-T223.
- [19] DEBEER J, BELL J W, NOLTE F, et al. Histamine limits by country: A survey and review[J]. *Journal of Food Protection*, 2021, 84(9): 1610-1628.
- [20] 孙枫林. 青岛市市北区居民主要饮用酒中氨基甲酸乙酯的暴露评估[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
- SUN F L. Exposure assessment of ethyl carbamate from main drinking liquor in Shibe District residents, Qingdao [D]. Qingdao: Qingdao University, 2018.
- [21] CHOI B, RYU D, KIM C, et al. Probabilistic dietary exposure to ethyl carbamate from fermented foods and alcoholic beverages in the Korean population[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017, 34(11): 1885-1892.
- [22] KIM S, JUNG S, KIM I, et al. Ethyl carbamate in retail market condiments and risk assessment of its dietary exposure for the Korean population[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(12):



- 2026–2035.
- [23] LI S Y, DU X, FENG L, et al. The microbial community, biogenic amines content of soybean paste, and the degradation of biogenic amines by *Lactobacillus plantarum* HM24[J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(12): 6458–6470.
- [24] 赵依芃. 发酵食品中氨基甲酸乙酯的检测方法与控制技术研究[D]. 北京: 北京农学院, 2016.  
ZHAO Y F. Study on the analytical methods and control technology of ethyl carbamate in fermented food[D]. Beijing: Beijing University of Agriculture, 2016.
- [25] KIM B, BYUN B Y, MAH J H. Biogenic amine formation and bacterial contribution in Natto products[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 2005–2011.
- [26] TORO-FUNES N, BOSCH-FUSTE J, LATORRE-MORATALLA M, et al. Biologically active amines in fermented and non-fermented commercial soybean products from the Spanish market[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 1119–1124.
- [27] YOON S H, KIM M J, MOON B. Various biogenic amines in *Doenjang* and changes in concentration depending on boiling and roasting[J]. Applied Biological Chemistry, 2017, 60(3): 273–279.
- [28] 李璇, 刘琪, 朱蔚珊, 等. 不同发酵豆制品中生物胺调查分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(1): 298–305.  
LI X, LIU Q, ZHU W S, et al. Investigation and analysis of biogenic amines in different fermented bean products[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(1): 298–305.
- [29] 曾雪晴, 李洪军, 袁琳娜, 等. 郫县豆瓣酱中生物胺含量和种类分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(19): 258–265.  
ZENG X Q, LI H J, YUAN L N, et al. Types and contents of biogenic amines in Pixian horsebean paste[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(19): 258–265.
- [30] 谭悦, 阚建全, 陈光静, 等. 发酵豆制品潜在风险因子分析[J]. 中国食品学报, 2020, 20(3): 233–243.  
TAN Y, KAN J Q, CHEN G J, et al. Analysis of potential risk factors of fermented soybean products[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(3): 233–243.
- [31] LIU C F, ZHU T N, SONG H Y, et al. Evaluation and prediction of the biogenic amines in Chinese traditional broad bean paste[J]. Journal of Food Science and Technology –Mysore, 2021, 58(7): 2734–2748.
- [32] 王露露, 李斌, 彭雪菲, 等. 纳豆及其制品的安全性研究[J]. 中国食品学报, 2022, 22(8): 325–333.  
WANG L L, LI B, PENG X F, et al. Research on the safety of natto and its products[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(8): 325–333.
- [33] 夏强, 唐利, 梁如, 等. 影响 SPE-GC/MS 法检测发酵食品中氨基甲酸乙酯因素的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(10): 66–70.  
XIA Q, TANG L, LIANG R, et al. Study on key parameters affecting determination of ethyl carbamate in traditional fermented foods by SPE-GC/MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(10): 66–70.
- [34] 周佳, 成长玉, 郭庆, 等. GC-MS/MS 测定不同食品中氨基甲酸甲酯及氨基甲酸乙酯的含量[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(3): 162–167.  
ZHOU J, CHENG C Y, GUO Q, et al. Simultaneous determination of methyl carbamate and ethyl carbamate in different food by GC-MS/MS[J]. Food Research and Development, 2018, 39(3): 162–167.
- [35] 叶月华, 刘晓艳, 白卫东, 等. 酱油中氨基甲酸乙酯形成机制, 检测技术及控制研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(9): 7–12.  
YE Y H, LIU X Y, BAI W D, et al. Research progress on the formation mechanism, detection technology and control of ethyl carbamate in soy sauce[J]. China Brewing, 2020, 39(9): 7–12.
- [36] DABADÉ D S, JACXSENS L, MICLOTTE L, et al. Survey of multiple biogenic amines and correlation to microbiological quality and free amino acids in foods[J]. Food Control, 2021, 120: 107497.
- [37] ABT E, INCORVATI V, ROBIN L P, et al. Occurrence of ethyl carbamate in foods and beverages: Review of the formation mechanisms, advances in analytical methods, and mitigation strategies[J]. Journal of Food Protection, 2021, 84(12): 2195–2212.
- [38] CHEN X, LU Y, ZHAO A, et al. Quantitative analyses for several nutrients and volatile components during fermentation of soybean by *Bacillus subtilis natto*[J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131725.
- [39] ZHOU K, ZHANG X, HUANG G D, et al. Formation of biogenic amines in soy sauce and reduction

- via simple phytochemical addition [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2023, 176: 114542.
- [40] LIU X Y, BAI W D, ZHAO W D, et al. Correlation analysis of microbial communities and precursor substances of ethyl carbamate (EC) during soy sauce fermentation[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2021, 152: 112288.
- [41] XIE S Y, LI Z, SUN B, et al. Impact of salt concentration on bacterial diversity and changes in biogenic amines during fermentation of farmhouse soybean paste in Northeast China[J]. *Current Research in Food Science*, 2022, 5: 1225–1234.
- [42] QI W, HOU L H, GUO H L, et al. Effect of salt-tolerant yeast of *Candida versatilis* and *Zygosaccharomyces rouxii* on the production of biogenic amines during soy sauce fermentation[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(8): 1537–1542.
- [43] GU J S, LIU T J, SADIQ F A, et al. Biogenic amines content and assessment of bacterial and fungal diversity in stinky tofu—A traditional fermented soy curd [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2018, 88: 26–34.
- [44] 刘洋, 李运奎, 韩富亮, 等. 葡萄酒中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(7): 289–295.
- LIU Y, LI Y K, HAN F L, et al. Ethyl carbamate in wine: A review[J]. *Food Science*, 2019, 40(7): 289–295.
- [45] ZHOU K, PATRIGNANI F, SUN Y M, et al. Inhibition of ethyl carbamate accumulation in soy sauce by adding quercetin and ornithine during thermal process[J]. *Food Chemistry*, 2021, 343: 128528.
- [46] 杨熙, 颜婷婷, 殷丽君, 等. 腐乳中生物胺的产生及其控制研究进展[J]. *中国酿造*, 2021, 40(10): 1–6.
- YANG X, YAN T T, YIN L J, et al. Research progress on production and control of biogenic amines in sufu[J]. *China Brewing*, 2021, 40(10): 1–6.
- [47] LIU H, YANG S, LIU J, et al. Effect of salt concentration on Chinese soy sauce fermentation and characteristics[J]. *Food Bioscience*, 2023, 53: 102825.
- [48] LAI C Y, HOU C Y, CHUANG P T, et al. Microbiota and mycobiota of soy sauce—supplied lactic acid bacteria treated with high pressure[J]. *Fermentation—Basel*, 2022, 8(7): 338.
- [49] SHUKLA S, PARK H K, LEE J S, et al. Reduction of biogenic amines and aflatoxins in *Doenjang* samples fermented with various *Meju* as starter cultures[J]. *Food Control*, 2014, 42: 181–187.
- [50] 周佳, 罗婷婷, 成长玉, 等. 腐乳生产及储存过程中氨基甲酸乙酯含量控制策略[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(16): 4280–4285.
- ZHOU J, LUO T T, CHENG C Y, et al. Control strategy of ethyl carbamate during the production and storage of fermented bean curd[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(16): 4280–4285.
- [51] ZHOU K, SIROLI L, PATRIGNANI F, et al. Formation of ethyl carbamate during the production process of cantonese soy sauce[J]. *Molecules*, 2019, 24(8): 1474.
- [52] 杨姗姗, 蒋万枫, 王兆琦, 等. 酱油中氨基甲酸乙酯的研究进展[J]. *食品科技*, 2022, 47(12): 293–298.
- YANG S S, JIANG W F, WANG Z Q, et al. Research progress of ethyl carbamate in soy sauce[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(12): 293–298.
- [53] PARK S R, HA S D, YOON J H, et al. Exposure to ethyl carbamate in alcohol—drinking and non-drinking adults and its reduction by simple charcoal filtration[J]. *Food Control*, 2009, 20(10): 946–952.
- [54] KIM Y G, LYU J, KIM M K, et al. Effect of citrulline, urea, ethanol, and urease on the formation of ethyl carbamate in soybean paste model system[J]. *Food Chemistry*, 2015, 189: 74–79.
- [55] 曹忠娜. 不同工艺酱油发酵过程中生物胺的调控研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- CAO Z N. Biogenic amines in different process of the soy sauce fermentation process control research [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2019.
- [56] 邹阳. 高盐稀态酱油生产过程中生物胺的形成机制及发酵调控研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- ZOU Y. Study on formation mechanism and control of biogenic amines during the process of high—salt diluted soy sauce[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [57] 张菁. 黄豆酱发酵过程中生物胺形成的影响因素研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.

- ZHANG J. Study on factors influencing the formation of biogenic amines in soybean paste [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [58] LI J, JIANG K, HUANG H Z, et al. Process improvement to prevent the formation of biogenic amines during soy sauce brewing[J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127347.
- [59] 马艳莉, 席晓丽, 李大伟, 等. 贮藏温度对青方腐乳生物胺和理化性质的影响[J]. 中国酿造, 2020, 39(5): 87-91.
- MA Y L, XI X L, LI D W, et al. Effects of storage temperature on biogenic amines and physico-chemical properties of grey[J]. China Brewing, 2020, 39(5): 87-91.
- [60] 刘振锋. 腐乳和臭干中生物胺的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- LIU Z F. Studies on biogenic amines in fermented soybean products: sufu (*furu*) and stinky tofu (*chougan*)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
- [61] KIM J H, AHN H J, KIM D H, et al. Irradiation effects on biogenic amines in Korean fermented soybean paste during fermentation[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 80-84.
- [62] FAN X J, LV X P, MENG L, et al. Effect of microwave sterilization on maturation time and quality of low - salt sufu [J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(1): 584-593.
- [63] DURAK-DADOS A, MICHALSKI M, OSEK J. Histamine and other biogenic amines in food[J]. Journal of Veterinary Research, 2020, 64(2): 281-288.
- [64] BYUN B Y, BAI X, MAH J H. Occurrence of biogenic amines in doubanjiang and tofu [J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(1): 55-62.
- [65] 娄行行, 周万怡, 芦红云, 等. 黄酒酿造过程中氨基甲酸乙酯形成的细胞生物学基础及消减研究进展[J]. 中国食品学报, 2022, 22(10): 406-413.
- LOU H H, ZHOU W Y, LU H Y, et al. Research progress on cell biological basis and subtraction of ethyl carbamate formation in the process of rice wine brewing[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(10): 406-413.
- [66] LIU Z F, WEI Y X, ZHANG J J, et al. Changes in biogenic amines during the conventional production of stinky tofu[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(4): 687-694.
- [67] DENG H, JI L, HAN X Y, et al. Research progress on the application of different controlling strategies to minimizing ethyl carbamate in grape wine[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2023, 22(3): 1495-1516.
- [68] EKICI K, OMER A K. Biogenic amines formation and their importance in fermented foods[C]. International Scientific and Practical Conference on Agriculture and Food Security-Technology, Innovation, Markets, Human Resources (FIES), 2019.
- [69] ZHOU K, ZHANG X, LI B Y, et al. Citrulline accumulation mechanism of *Pediococcus acidilactici* and *Weissella confusa* in soy sauce and the effects of phenolic compound on citrulline accumulation[J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 12: 757542.
- [70] YANG Y, TERM C N, SHAN W, et al. Physico-chemical, flavor and microbial dynamic changes during low-salt *doubanjiang* (broad bean paste) fermentation[J]. Food Chemistry, 2021, 351(4): 128454.
- [71] MA J J, ZHANG J J, ZHANG L J, et al. Systematic analysis of key fermentation parameters influencing biogenic amines production in spontaneous fermentation of soy sauce[J]. Food Bioscience, 2023, 52: 102484.
- [72] MAH J H, PARK Y K, JIN Y H, et al. Bacterial production and control of biogenic amines in Asian fermented soybean foods[J]. Foods, 2019, 8(2): 85.
- [73] BAI X, BYUN B Y, MAH J H. Formation and destruction of biogenic amines in Chunjang (a black soybean paste) and Jajang (a black soybean sauce) [J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1026-1031.
- [74] JIA Y Y, ZHOU J W, DU G C, et al. Identification of an urethanase from *Lysinibacillus fusiformis* for degrading ethyl carbamate in fermented foods[J]. Food Bioscience, 2020, 36: 100666.
- [75] LI B B, LU S L. The Importance of amine-degrading enzymes on the biogenic amine degradation in fermented foods: A review[J]. Process Biochemistry, 2020, 99: 331-339.
- [76] JIANG W, HE X X, YANG H C, et al. Histamine reduction by Maillard reaction with glucose[J]. Food Control, 2017, 82: 136-144.
- [77] QIU S, WANG Y, CHENG Y, et al. Reduction of biogenic amines in sufu by ethanol addition during ripening stage[J]. Food Chemistry, 2018, 239: 1244-1252.
- [78] SHUKLA S, LEE J S, BAJPAI V K, et al. Toxi-

- ecological evaluation of lotus, ginkgo, and garlic tailored fermented Korean soybean paste (*Doenjang*) for biogenic amines, aflatoxins, and microbial hazards[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 133: 110729.
- [79] MANNAA M, SEO Y S, PARK I. Addition of coriander during fermentation of Korean soy sauce (Gangjang) causes significant shift in microbial composition and reduction in biogenic amine levels[J]. *Foods*, 2020, 9(10): 1346.
- [80] 张永生, 刘冬敏, 王建辉, 等. 植源性天然产物在食品中降生物胺作用研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(3): 315-324.
- ZHANG Y S, LIU D M, WANG J H, et al. Advances in understanding the effects of plant-derived natural products on biogenic amine reduction in foods[J]. *Food Science*, 2022, 43(3): 315-324.
- [81] ZHOU W, HU J, ZHANG X, et al. Application of bamboo leaves extract to Chinese yellow rice wine brewing for ethyl carbamate regulation and its mitigation mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2020, 319: 126554.
- [82] LEE J Y, KIM Y G, HER J Y, et al. Reduction of biogenic amine contents in fermented soybean paste using food additives[J]. *LWT*, 2018, 98: 470-476.
- [83] LI D W, MA Y L, LIANG J J, et al. Effects of different production technologies (fermented strains and spices) on biogenic amines in sufu fermentation[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2020, 44(8): 10.
- [84] 周凯, 黎冰勇, 杨建远, 等. 一种同时降低发酵食品中瓜氨酸和氨基甲酸乙酯积累的方法: CN113122410A[P]. 2021-07-16.
- ZHOU K, LI B Y, YANG J Y, et al. A method for simultaneously reducing the accumulation of citrulline and ethyl carbamate in fermented food: CN113122410A[P]. 2021-07-16.
- [85] 周景文, 堵国成, 陈坚. 发酵食品有害氨(胺)类代谢物: 形成机制和消除策略[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(9): 8-25.
- ZHOU J W, DU G C, CHEN J. Harmful amines (ammonia) metabolites in fermented foods: Formation mechanism and the elimination strategy[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11(9): 8-25.
- [86] 刘威, 董浩, 曾晓房, 等. 酱油发酵过程中生物胺生成影响因素及其调控研究进展[J]. *中国调味品*, 2022, 47(12): 201-204.
- LIU W, DONG H, ZENG X F, et al. Research progress on influencing factors and regulation of biogenic amines production during soy sauce fermentation[J]. *China Condiment*, 2022, 47(12): 201-204.
- [87] SHUKLA S, KIM M. Determination of biogenic amines and total aflatoxins: Quality index of starter culture soy sauce samples[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2016, 25(4): 1221-1224.
- [88] TAN Y, ZHANG R, CHEN G, et al. Effect of different starter cultures on the control of biogenic amines and quality change of douchi by rapid fermentation[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 109: 395-405.
- [89] 郭琳洁, 顾金红, 李思怡, 等. 黑曲霉 DPUM-J2 和毕赤酵母 DPUY-J8 在大酱发酵中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(18): 182-190.
- GUO L J, GU J H, LI S Y, et al. Application of *Aspergillus niger* DPUM-J2 and *Pichia kudriavzevii* DPUY-J8 in soybean paste fermentation[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(18): 182-190.
- [90] YANG B, TAN Y, KAN J. Regulation of quality and biogenic amine production during sufu fermentation by pure *Mucor* strains[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 117: 108637.
- [91] QI Q, HUANG J, ZHOU R Q, et al. Abating biogenic amines and improving the flavor profile of Cantonese soy sauce via co-culturing *Tetragenococcus halophilus* and *Zygosaccharomyces rouxii*[J]. *Food Microbiology*, 2022, 106: 104056.
- [92] GUO J, LUO W, FAN J, et al. Co-inoculation of *Staphylococcus piscifermentans* and salt-tolerant yeasts inhibited biogenic amines formation during soy sauce fermentation[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109436.
- [93] KIM J S, LEE J H, KIM S, et al. Evaluation of *Lactobacillus plantarum* KCTC 3928 in fermentation of Korean soybean paste (Doenjang)[J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2014, 57(2): 237-243.
- [94] WAKINAKA T, WATANABE J. Transposition of IS4 family insertion sequences ISTeha3, ISTeha4, and ISTeha5 into the *arc* operon disrupts arginine deiminase system in *Tetragenococcus halophilus*[J]. *Ap-*

- plied and Environmental Microbiology, 2019, 85 (10): e00208-19.
- [95] ZHANG J, DU G, CHEN J, et al. Characterization of a *Bacillus amyloliquefaciens* strain for reduction of citrulline accumulation during soy sauce fermentation[J]. Biotechnology Letters, 2016, 38(10): 1723-1731.
- [96] CHEN Y, LUO W, FU M, et al. Effects of selected *Bacillus* strains on the biogenic amines, bioactive ingredients and antioxidant capacity of shuidouchi[J]. International Journal of Food Microbiology, 2023, 388: 110084.
- [97] CHENG S, XU Y, LAN X. Isolation, characterization, and application of biogenic amines-degrading strains from fermented food[J]. Journal of Food Safety, 2020, 40(1): e12716.
- [98] 王雪娜, 雷超, 申开卫, 等. 干酪乳杆菌 (*Lactobacillus casei*) FV006 对发酵食品中生物胺的降解性能[J]. 食品工业科技, 2023, 44(14): 137-144.
- WANG X L, LEI C, SHEN K W, et al. Degradation performance of biogenic amines in fermented food by *Lactobacillus casei* FV006[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(14): 137-144.
- [99] 赵佳迪, 单万祥, 钮成拓, 等. 豆瓣酱生物胺降解菌株的筛选、鉴定及其降解特性研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(9): 64-72.
- ZHAO J D, SHAN W X, NIU C T, et al. Screening, identification and biogenic amines-degrading bacteria from Doubanjiang[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(9): 64-72.

### Contamination and Control Strategies of Biogenic Amines and Ethyl Carbamate in Fermented Soy Products

Zhou Kai<sup>1,3</sup>, Huang Kaiyi<sup>2</sup>, Zhang Xiao<sup>1</sup>, Li Sihao<sup>1</sup>, Qiu Changyang<sup>1</sup>, Xu Zhenlin<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Jiangxi Oil-tea Camellia/ College of Pharmacy and Life Science, Jiujiang University, Jiujiang 332005, Jiangxi

<sup>2</sup>College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510641

<sup>3</sup>Shenzhen Totaltest Co., Ltd., Shenzhen 518102, Guangdong)

**Abstract** The fermented soy products which fermented with the protein-rich soy or soy meal, have unique flavors and good nutritional value. However, contaminations in the raw materials or formed during fermentation lead to high food safety risk. Recent studies showed that harmful amine (ammonia) metabolites, especially biogenic amines and ethyl carbamate, are widespread contaminated with high level in fermented soy products. At present, the main methods to reducing biogenic amines and ethyl carbamate include raw materials and starter cultures screening, fermentation process optimization, inhibitors addition during fermentation, and the usage of biochemical degradation. In this review, the contaminations of biogenic amines and ethyl carbamate in different fermented soy products were compared, the formation regulation and mechanism were discussed, and control strategies were analyzed with their effects on the quality and flavor of fermented soybean products. Since most of products are fermented in the semi-open environment, the process optimization and the usage of inhibitors are the alternative ways to reduce biogenic amines and ethyl carbamate, due to the advantages of low-cost, effectiveness and easy to operation.

**Keywords** fermented soy products; ethyl carbamate; biogenic amine; processing; inhibitor