

以生物胺指紋鑑別烏魚卵來源：非目標化學同位素標誌法之應用

Discrimination of mullet roe origins using biogenic amine

fingerprinting: Application of untargeted chemical isotope labeling

李易潔 (Y.C, Lee)<sup>1</sup>，陳冠元 (G.Y, Chen)<sup>2</sup>，陳玟伶 (W.L, Chen)<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 國立臺灣大學公共衛生學院食品安全與健康研究所 adelachen@ntu.edu.tw

<sup>2</sup> 國立臺灣大學醫學院法醫學科暨研究所

#### 摘要

烏魚子為烏魚卵製成之高經濟價值食品，而烏魚卵之化學組成可能隨產地與生產方式不同，也可能影響烏魚子品質。然而，因烏魚卵來源鑑別不易，本研究以化學同位素標誌結合高解析質譜法來進行烏魚卵中生物胺 (biogenic amine) 的非目標分析，並建立生物胺指紋鑑別模型來區別不同來源之烏魚卵。

為了達到最佳生物胺回收率，我們以 200 mg 的烏魚卵樣本進行萃取條件最佳化，測試不同前處理策略，包含蛋白質沉澱與液-液萃取等。為提升極性生物胺之逆相層析滯留能力與質譜分析靈敏度，在萃取後以丹磺醯氯 (dansyl chloride, DnsCl) 進行個別樣品中的生物胺衍生化；並同時以 <sup>13</sup>C-丹磺醯氯 (<sup>13</sup>C-DnsCl) 標誌混合樣品中的生物胺。衍生後將個別樣品與混合樣品均勻混合，以極致液相層析-四極桿飛行時間質譜儀 (ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight mass spectrometer) 在資料相依擷取 (data-dependent acquisition) 模式下收集高解析質譜資料。資料經過波峰挑選 (picking)、對齊 (alignment)、過濾 (filtering) 等步驟後產生分子波峰清單，再以自行開發之 LabelPick 工具挑選 <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C 之離子對，篩選出衍生化生物胺波峰。最後以生物胺為變項，利用最小平方判別分析法 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA) 建立烏魚卵來源鑑別模型。

前處理方法測試結果顯示，相較於僅使用蛋白質沉澱，加上液-液萃取使前處理效率提升了 1.6 倍。前處理的最佳化條件為以 400 μL 甲醇進行常溫蛋白質沉澱，再加入 800 μL 氯仿及 200 μL 超純水進行液-液萃取。使用酸性甲醇更能使生物胺的前處理效率均高於 80%、基質干擾低於 50%。本研究分析來自不同國家 (臺灣、日本、中國大陸、澳洲、巴西)、地區 (和平島、龍洞、雲林、淡水)、生產方式 (野生、養殖)、及物種 (NWP1、NWP2) 的烏魚卵總共 79 個樣本，其中篩選出了 492 個生物胺分子。以這些生物胺分子相對量所建立的鑑別模型明顯區分了臺灣與進口、野生與養殖、以及 NWP1 與 NWP2 之烏魚卵 (交叉驗證之  $R^2 > 0.87$ ,  $Q^2 > 0.67$ )。

本研究成功結合化學同位素標誌與高解析質譜法分析非目標生物胺，並以生物胺指紋成功鑑別烏魚卵的產地、生產方式、及物種。後續研究將定量具有來源特異性的生物胺，並討論來源差異決定因素及與品質之關聯性，以提供來源鑑定檢驗及烏魚子品質精進之參考。

關鍵字：烏魚卵、來源鑑別模型、生物胺指紋、非目標分析、高解析質譜、化學同位素標誌