

DOI: 10.12264/JFSC2023-0211

## 高生物胺鱼类腐败过程中 pH、生物胺与挥发性气体变化规律

王瑞祥<sup>1,2</sup>, 闫朋进<sup>1,2</sup>, 王焕<sup>2,3</sup>, 李杰峰<sup>1,2</sup>, 刘凯莹<sup>1,2</sup>, 柳淑芳<sup>2,3</sup>, 庄志猛<sup>2</sup>

1. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306;
2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 农业农村部海洋渔业可持续发展重点实验室, 山东 青岛 266071;
3. 崂山实验室, 海洋渔业科学与食物产出过程功能实验室, 山东 青岛 266237

**摘要:** 为研究高生物胺鱼类腐败过程中各指标变化规律, 寻找高生物胺鱼类适宜的储存方式, 以我国东部沿海地区两种重要的中上层经济鱼类及典型高生物胺鱼类——鲈(*Scomber japonicus*)和鳀(*Engraulis japonicus*)为研究对象, 检测其腐败过程中 pH、生物胺含量和挥发性气体等指标, 并对生物胺含量进行 Logistic 分析和对挥发性气体进行线性判别分析。研究结果显示, 冷冻条件(-20 °C)储存鲈和鳀最为适宜; 冷藏条件(4 °C)下, 两者储存不宜超过 3 d; 室温条件(25 °C)下, 鲈储存超过 18 h, 鳀储存超过 12 h, 风味和安全性都会有较大变化。研究结果提示 pH、生物胺和挥发性气体指标对监测高生物胺鱼类腐败进程的可靠性, 并探讨了尸胺作为鳀腐败阶段标志物的可能性。研究结果可为评价高生物胺鱼类的品质变化规律及安全控制提供理论支撑, 对预防高生物胺鱼类中毒具有重要的预警作用。

**关键词:** 高生物胺鱼; 新鲜度; pH; 挥发性气体; 生物胺

中图分类号: S983

文献标志码: A

文章编号: 1005-8737-(2023)11-1387-11

生物胺在生物体中发挥着重要作用, 如控制核酸的生物合成, 稳定核酸结构防止变性等<sup>[1]</sup>, 然而, 如果短时间内摄入过量, 生物体的解毒系统功能将受到抑制, 过量的生物胺会对机体造成多种损伤, 严重时甚至可能致命<sup>[2-4]</sup>。尸胺、组胺、腐胺等生物胺往往是导致水产品中毒现象的主要原因<sup>[5-6]</sup>。其中, 组胺是毒性最强的生物胺之一, 可以充当神经递质和血管扩张剂, 引起头痛、低血压、心悸、哮喘、炎症等一系列不良反应<sup>[7-9]</sup>。腐胺和尸胺虽然没有极高毒性, 但是对解毒系统具有干扰作用, 从而增强组胺的毒性作用, 或将进一步降低组胺毒性发挥的浓度阈值; 此外, 腐胺和尸胺还能与亚硝酸盐反应生成强致癌性的亚硝胺<sup>[10-11]</sup>。

鲈(*Scomber japonicus*)、鳀(*Engraulis japonicus*)

等中上层海水鱼类体内富含鸟氨酸、组氨酸等氨基酸以及相关蛋白质。由于在其储存过程中容易受到内源性 with 外源性酶的分解, 导致迅速产生多种生物胺, 因此被称为高生物胺鱼类<sup>[12]</sup>。具有潜在高生物胺风险的中上层海水鱼类资源量极其丰富, 是我国乃至世界上不可或缺的重要渔业资源。其中鲈, 又称日本鲭, 是沿岸性中上层鱼类, 在中国广泛分布于黄海、东海及南海<sup>[13]</sup>, 2020 年国内鲈年捕捞量约为 61166 t, 占全球产量的 16.70%, 已然成为我国主要的经济鱼类之一<sup>[14]</sup>。鳀是一种温水性中上层小型鱼类, 广泛分布于我国渤海、黄海和东海, 是黄海、东海单种鱼类资源生物量最大的鱼种和生态系统动力学研究的资源关键种<sup>[15]</sup>。

综上, 生物胺是影响我国中上层海水鱼类品

收稿日期: 2023-09-01; 修订日期: 2023-09-29.

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1604702); 国家自然科学基金项目(32102768, 42076132); 中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费项目(20603022022024).

作者简介: 王瑞祥(1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向为渔业资源分子生态学. E-mail: 1844142861@qq.com

通信作者: 柳淑芳, 研究员, 研究方向为渔业资源分子生态学. E-mail: liusf@ysfri.ac.cn

质与安全的重要因素,然而目前对高生物胺鱼类腐败规律缺乏系统性研究,探究高生物胺鱼类腐败过程各指标变化规律,提出科学合理的生物胺控制方案,对于确保人类生命安全和高生物胺鱼类资源可持续开发利用有重要意义。为探究不同储存条件下鳀、鲈等高生物胺鱼类的腐败进程及腐败过程中多种理化性质的变化规律,本研究从 pH、生物胺、挥发性气体三方面研究分析鳀、鲈等高生物胺鱼类死亡后理化性质的变化,以期寻找到科学合理的高生物胺鱼类储存方案,为中上层海水鱼类可持续开发利用提供参考。

## 1 材料与方

### 1.1 实验材料

鳀和鲈于 2021 年 9 月捕捞于黄海海域,捕捞后立即冷冻于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷库中。实验前,将样品快速解冻,取鲈 27 尾(体长 195~250 mm,体重 59.57~140.87 g)、鳀 180 尾(体长 121~158 mm,体重 13.29~22.89 g),分别做好编号和记录,按照室温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、冷藏( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )、冷冻( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )储存条件分成 3 个处理组,每个处理组做 3 个重复,为了满足多次取样要求,鲈每组 3 尾,鳀每组 20 尾,如表 1 所示。室温条件储存样品时长为 0~48 h,间隔 6 h 取 1 次样,共取样 9 次;冷藏条件储存样品时长为 0~7 d,间隔 1 d 取 1 次样,共取 8 次;冷冻条件储存样品时长为 0~7 周,每隔 1 周取 1 次样,共取 8 次。每条鱼均选取背鳍右侧肌肉进行检测。

表 1 样品分组与编号  
Tab. 1 Sample grouping and numbering

物种 species	储存条件 storage conditions	处理组编号 treatment group number		
鲈 <i>Scomber japonicus</i>	室温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) room temperature	1-1-1	1-1-2	1-1-3
	冷藏( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) cold temperature	2-1-1	2-1-2	2-1-3
	冷冻( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) freezing temperature	3-1-1	3-1-2	3-1-3
鳀 <i>Engraulis japonicus</i>	室温( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) room temperature	4-1-1	4-1-2	4-1-3
	冷藏( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) cold temperature	5-1-1	5-1-2	5-1-3
	冷冻( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) freezing temperature	6-1-1	6-1-2	6-1-3

### 1.2 实验方法

**1.2.1 pH 测定** 根据《食品国家安全标准 食品 pH 值的测定》(GB 5009.237-2016)<sup>[16]</sup>,每个样品称取 1 g 肌肉,搅碎后置于 15 mL 离心管内,按照表 1 编号,添加 9 mL 超纯水,用均质机处理 1 min,离心后测定上清液 pH。

**1.2.2 生物胺测定** 根据《食品国家安全标准 食物中生物胺的测定》(GB 5009.208-2016)<sup>[17]</sup>,每个样品称取 1 g 肌肉,按照表 1 编号,采用高效液相色谱(HPLC)法测定组胺、尸胺、腐胺含量。该方法对 3 种生物胺检出限均为 20 mg/kg,未达到检出限的检测数据按照检出限的 1/2,即 10 mg/kg 计算。

**1.2.3 挥发性气体检测** 每个样品称取 2.5 g 肌肉,搅碎后置于 25 mL 电子鼻进样瓶中,按照表 1 编号,静置 30 min,待肌肉中挥发性气体充分挥发充斥进样瓶后,连接电子鼻仪器,将瓶内气体吹入电子鼻仪器进行检测。电子鼻仪器测定参数设定:清洗时间 60 s,检测时间 100 s,进样流量 300 mL/min。电子鼻中共有 10 个感应器,分别对硫化物、芳香成分、甲烷、乙醇等多种挥发性气体敏感,每个感应器名称及其敏感物质如表 2 所示。

表 2 电子鼻感应器名称及敏感物质  
Tab. 2 Electronic nose sensor name and corresponding sensitive substance

编号 number	感应器名称 name of sensor	敏感成分 sensitive component
1	W1S	对甲烷敏感 sensitive to methane
2	W5S	对氮氧化物敏感 sensitive to oxynitride
3	W3C	对氨、芳香成分敏感 sensitive to ammonia and aromatic compound
4	W6S	对氢气有敏感 sensitive to hydrogen
5	W5C	对烷烃、芳香成分敏感 sensitive to alkane and aromatic compound
6	W1C	对芳香成分敏感 sensitive to aromatic compound
7	W1W	对硫化成分(硫化氢等)敏感 sensitive to sulphide (hydrogen sulfide, et al)
8	W2S	对乙醇敏感 sensitive to ethanol
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物敏感 sensitive to aromatic compound and organic sulfide
10	W3S	对烷烃敏感 sensitive to alkane

### 1.3 数据处理

**1.3.1 pH 数据** 使用软件 Origin2021 将不同储存条件下不同取样时间测得的 3 次平行 pH 数据取算术平均值并计算方差, 以方差为误差棒绘制折线图。

**1.3.2 生物胺数据** 使用软件 Origin2021 将不同储存条件下不同取样时间测得的 3 次平行组胺、尸胺、腐胺含量数据取算术平均值并计算方差, 以方差为误差棒绘制折线图。

由于《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》(GB 2733-2015)<sup>[18]</sup>仅对动物性水产品体内组胺含量做了规定, 此外, 通过实验只能将组胺含量超标的时间限定在某一粗略时间范围内, 为计算不同储存条件下鳀、鲈组胺含量超标的详细时间, 使用软件 Origin 2021 对不同储存条件下不同取样时间的鳀、鲈肌肉样品中组胺含量变化进行 Logistic 拟合分析, 表达式为:

$$Y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{X}{X_0}\right)^p}$$

式中,  $Y$  是鳀、鲈肌肉中组胺含量;  $X$  是取样时间;  $X_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $p$  是常数参数。

并用残差平方和(RSS)与判定系数( $R^2$ )对拟合结果进行评判, RSS 值越小,  $R^2$  越接近 1, 则拟合结果越准确, 表达式分别为:

$$RSS = \sum_{i=1}^n (Y_i - F_i)^2$$

式中,  $Y_i$  是鳀、鲈肌肉中组胺含量;  $F_i$  是鳀、鲈肌肉中组胺含量的模型预测值;  $n$  是该储存条件下的取样次数。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - F_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}$$

式中,  $\bar{Y}$  是特定储存条件下鳀、鲈肌肉中组胺含量的算数平均值。

**1.3.3 挥发性气体数据** 电子鼻检测所得挥发性气体数据在检测时间内呈现先波动后平稳的变化趋势, 综合所有检测数据后, 选取检测时间

85~95 s 的检测结果, 使用 WinMuster 软件进行线性判别(linear discriminant analysis, LDA)分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 储存过程中鳀、鲈肌肉 pH 变化

**2.1.1 不同储存条件下鲈肌肉 pH 变化** 如图 1 所示, 室温储存条件下, 样品初始 pH 平均值为 6.05; 于第 18 小时(第 4 次取样)降至最低点, 平均 pH 为 5.83; 随后 pH 持续上升, 于第 30 小时(第 6 次取样)到达稳定期, 几乎不再上升, 此时平均 pH 约为 6.51。

冷藏: 样品初始平均 pH 为 6.06, 于第 3 天(第 4 次取样)降至最低点, 此时平均 pH 为 5.84, 随后 pH 持续上升, 于第 6 天(第 7 次取样)到达稳定期, 几乎不再上升, 此时平均 pH 约为 6.51。

冷冻: 样品初始平均 pH 为 6.04, 在 8 周的冷冻过程中 pH 只有小范围变化。

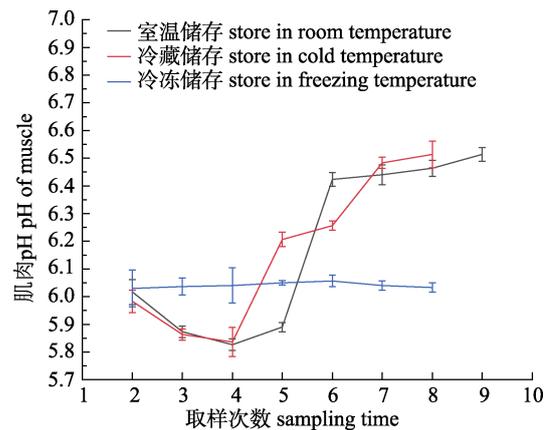


图 1 不同储存条件下鲈肌肉 pH 变化图

Fig. 1 pH changes of *Scomber japonicus* muscle under different storage conditions

**2.1.2 不同储存条件下鳀肌肉 pH 变化** 如图 2 所示, 室温储存条件下, 样品初始平均 pH 为 6.54, 于第 12 小时(第 3 次取样)降至最低点, 此时平均 pH 为 6.35, 随后 pH 持续上升, 于第 30 小时(第 6 次取样)到达稳定期, 之后 pH 变化缓慢, 此时平均 pH 约为 6.86。

冷藏: 样品初始平均 pH 为 6.52, 于第 3 天(第 4 次取样)降至最低点, 此时平均 pH 为 6.36, 随后 pH 持续上升, 于第 6 天(第 7 次取样)到达稳定期,

几乎不再上升,此时平均 pH 约为 6.84。

冷冻: 样品初始平均 pH 为 6.53, 在 8 周的冷冻过程中 pH 只有小范围变化。

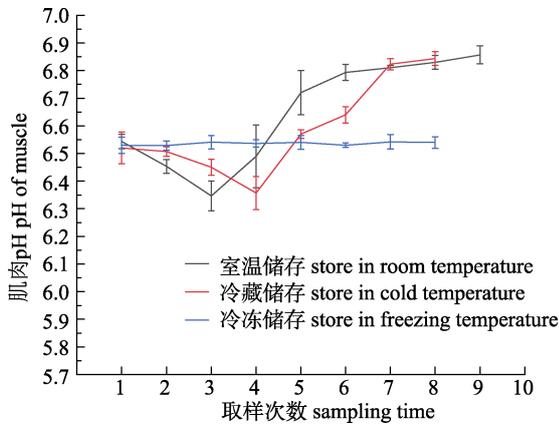


图 2 不同储存条件下鳀肌肉 pH 变化图

Fig. 2 pH changes of *Engraulis japonicus* muscle under different storage conditions

## 2.2 储存过程中鲷、鳀肌肉生物胺含量变化与分析

### 2.2.1 储存过程中鲷肌肉生物胺含量变化与分析

室温: 样品组胺、尸胺、腐胺含量在前 24 h (前 5 次取样) 低于检出限(20 mg/kg); 随后持续上升, 组胺含量在第 36 小时(第 7 次取样)开始逐渐稳定, 尸胺和腐胺含量在第 42 小时(第 8 次取样)开始逐渐稳定(图 3a)。

冷藏: 样品组胺、尸胺、腐胺含量在前 3 d (前 4 次取样) 低于检出限; 随后持续上升, 组胺含量在第 4 天(第 5 次取样)开始逐渐稳定, 尸胺和腐胺

在第 6 天(第 7 次取样)含量开始逐渐稳定(图 3b)。

冷冻: 样品组胺、尸胺、腐胺含量在 8 周储存过程中均低于检出限。

图 4 中 a、b 两条曲线修正后的  $R^2$  分别为 0.99999、0.99989, 均趋近于 1, 说明回归曲线对实测值拟合情况良好。

根据拟合曲线中组胺含量 95% 置信区间对组胺含量超过 400 mg/kg 的时间进行更加精准的估测, 得知室温和冷藏条件下鲷储存过程中肌肉组胺含量超标所需时间分别为(27.015±0.125) h 和(3.470±0.081) d, 因而建议, 室温条件下, 鲷储存 27 h 后; 冷藏条件下, 储存 3 d 后, 对其慎重处理, 此时组胺含量可能已经超标。

### 2.2.2 储存过程中鳀肌肉生物胺含量变化与分析

室温: 样品组胺、腐胺含量在前 18 h (前 4 次取样) 低于检出限(20 mg/kg), 随后持续上升, 在第 30 小时(第 6 次取样)开始逐渐稳定; 尸胺含量在前 12 h (前 3 次取样) 低于检出限, 随后持续上升, 随后在第 30 小时(第 6 次取样)开始逐渐稳定(图 5a)。

冷藏: 样品尸胺、组胺、腐胺含量分别在前 3 d (前 4 次取样)、前 4 d (前 5 次取样)、前 5 d (前 6 次取样) 低于检出限; 随后持续上升, 在第 6 天(第 7 次取样)开始 3 种生物胺含量趋于稳定(图 5b)。

冷冻: 样品组胺、尸胺、腐胺含量在 8 周储存过程中均低于检出限。

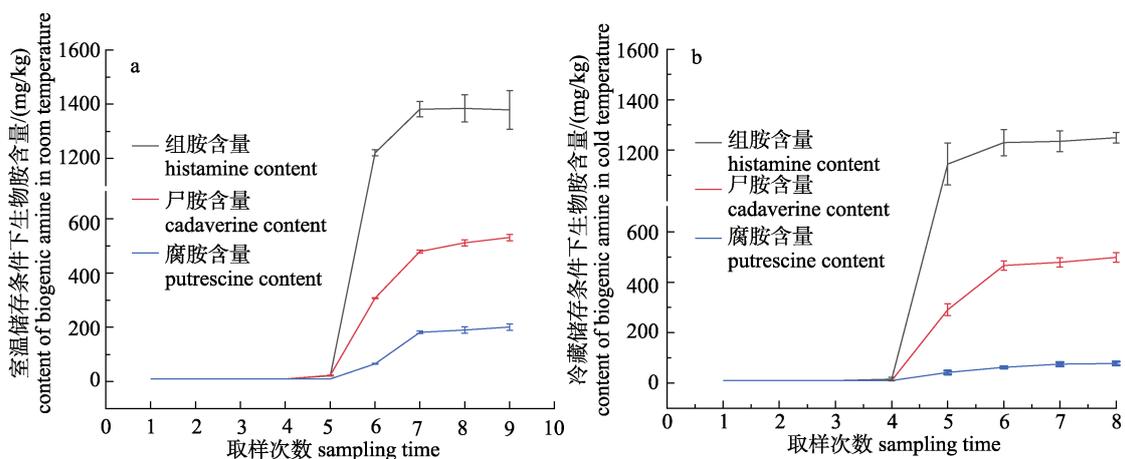


图 3 室温(a)和冷藏(b)储存条件下鲷肌肉中 3 种生物胺含量变化图

Fig. 3 Three biogenic amine content change of *Scomber japonicus* muscle in room temperature(a) and cold temperature (b)

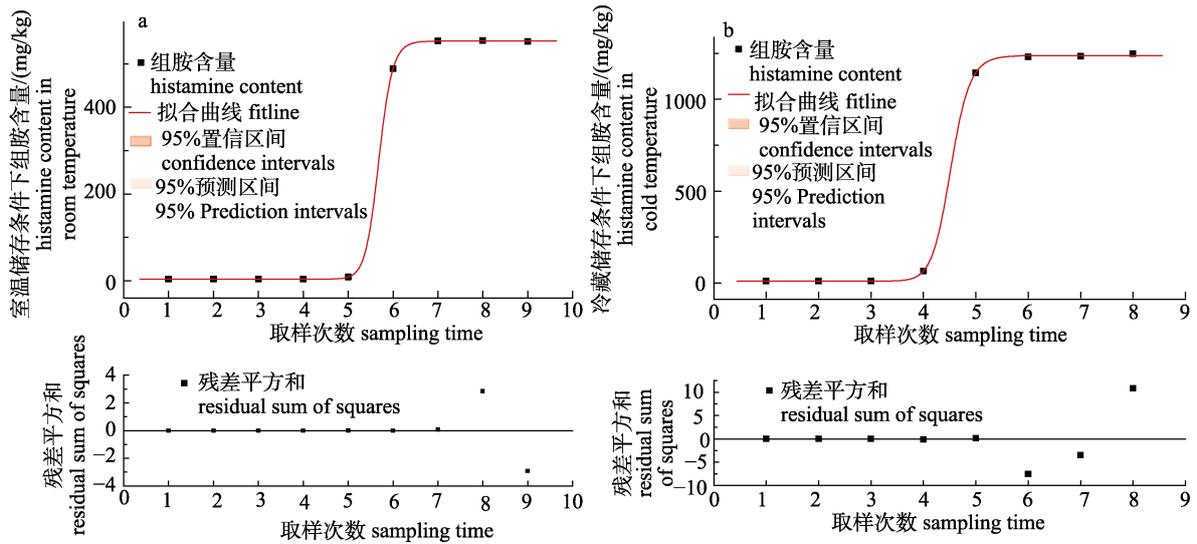


图 4 室温(a)和冷藏(b)储存条件下鲈肌肉组胺含量变化 Logistic 拟合曲线

Fig. 4 Logistic fitline of histamine content change of *Scomber japonicus* muscle in room temperature (a) and cold temperature (b)

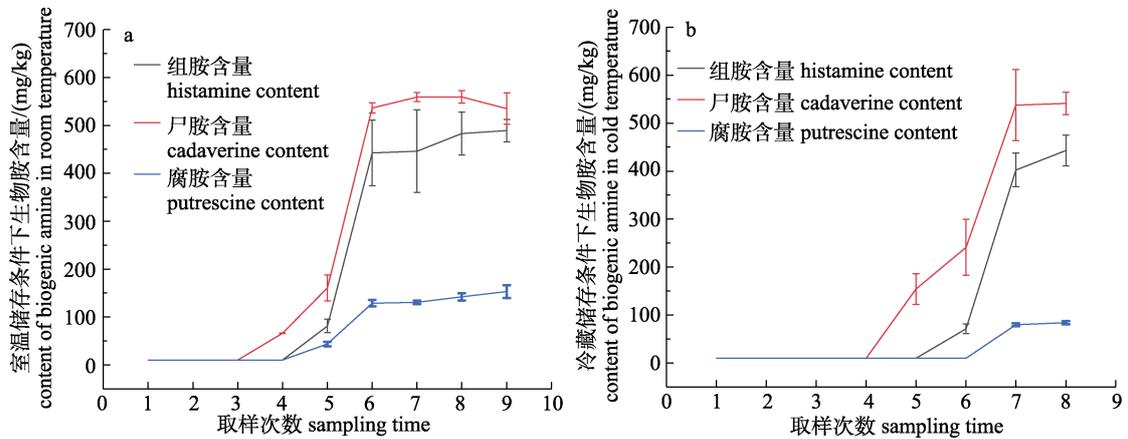


图 5 室温(a)和冷藏(b)储存条件下鳀肌肉中 3 种生物胺含量变化图

Fig. 5 Three biogenic amine content change in *Engraulis japonicus* muscle in room temperature (a) and cold temperature (b)

图 6 中 a、b 两条曲线修正后的  $R^2$  分别为 0.99622、1, 均趋近或者等于 1, 说明回归曲线对实测值拟合情况良好。

根据拟合曲线中组胺含量 95%置信区间对组胺含量超过 400 mg/kg 的时间进行更加精准的估测, 得知: 室温和冷藏条件下鳀储存过程中肌肉组胺含量超标所需时间分别为(30.755±3.705) h 和 (5.980±0.042) d, 因而建议, 室温条件下, 鳀储存 27 h 后; 冷藏条件下, 储存 6 d 后, 对其慎重处理, 此时组胺含量可能已经超标。

综上所述, 鳀和鲈腐败过程中生物胺变化趋势有较高一致性, 但也有一定物种特异性。首先, 在生物胺含量上, 室温储存时, 鲈肌肉中的组胺

和腐胺含量均高于鳀; 而在冷藏条件下, 鲈肌肉中仅有组胺含量高于鳀。其次, 鳀、鲈肌肉中不同生物胺含量排序也不同, 在鲈肌肉中, 组胺含量高于尸胺和腐胺; 而在鳀肌肉中, 尸胺含量高于组胺和腐胺。最后, 在鲈肌肉中 3 种生物胺含量变化时间几乎同步, 而在鳀肌肉中尸胺含量骤增时间早于组胺和腐胺。

### 2.3 挥发性气体检测结果 LDA 分析

借助 LDA 分析可以将每两次取样间的差异突显, 从而明确气味明显变化的取样时间, 以此表明鳀、鲈新鲜程度明显变化的时间点。

#### 2.3.1 鲈肌肉挥发性气体检测结果的 LDA 分析

室温、冷藏和冷冻条件下主成分 1 (LD-1)贡献率分

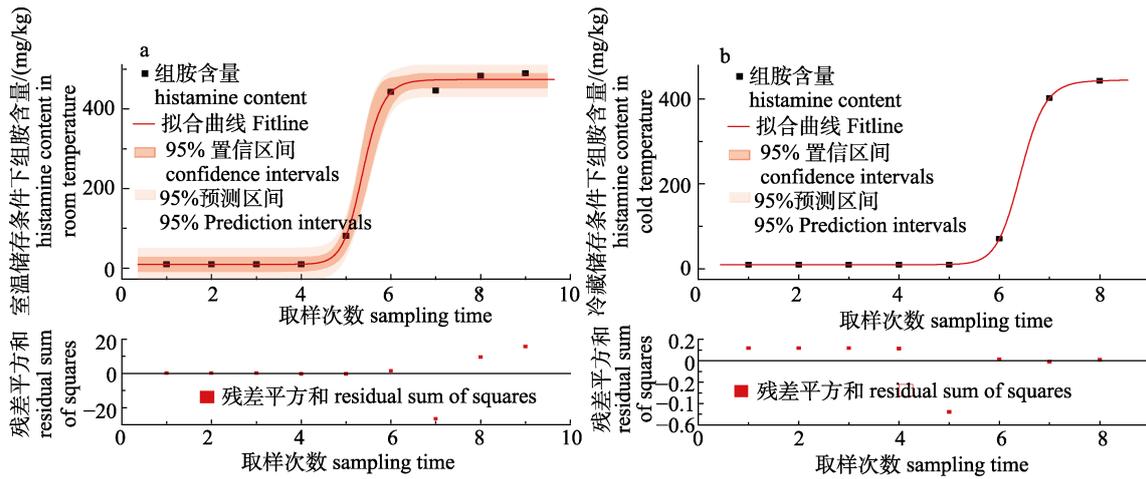


图 6 室温(a)和冷藏(b)储存条件下鳀肌肉组胺含量变化 Logistic 拟合曲线

Fig. 6 Logistic fitline of histamine content change of *Engraulis japonicus* muscle in room temperature (a) and cold temperature (b)

别为 88.82%、81.57%、62.01%，主成分 2 (LD-2) 贡献率分别为 8.25%、13.14%、16.62%，总贡献率为 97.07%、94.71%、78.63% (图 7a、7b、7c)，LD-1 和 LD-2 大致可以代表气味中所有物质的贡献率，其中 LD-1 主要是氮氮化合物，而 LD-2 主要为芳香族化合物、乙醇、硫化氢等。

进一步分析可知，LD-2 较难区分腐败过程中鲈肌肉挥发性气体的变化，而 LD-1 可以一定程度上将鲈腐败过程分为若干阶段。在室温储存条件下，根据 LD-1 可以将鲈肌肉腐败过程分为第 0~18 小时、第 24~30 小时和第 36~48 小时 3 阶段；在冷藏储存条件下可以分为第 0~3 天、第 4 天和第 5~7 天 3 阶段；而在冷冻条件下 0~7 周只可以归为一个阶段。

**2.3.2 鳀肌肉挥发性气体检测结果 LDA 分析**  
室温、冷藏和冷冻条件下 LD-1 贡献率分别为 59.91%、60.68%、62.73%，LD-2 贡献率分别为 29.05%、28.21%、25.28%，总贡献率为 88.96%、88.89%、88.01% (图 8a、8b、8c)，LD-1 和 LD-2 大致可以代表气味中所有物质的贡献率，其中 LD-1 主要是氮氮化合物，而 LD-2 主要为芳香族化合物、乙醇、硫化氢等。

进一步分析可知，LD-1 和 LD-2 都可以一定程度上将鲈腐败过程分为若干阶段，然而 LD-1 较 LD-2 更易区分。在室温储存条件下，根据 LD-1 可以将鲈肌肉腐败过程分为 0~18 h、24 h、30 h 和 36~48 h 这 4 阶段，根据 LD-2 可以分为 0~36 h、

42 h 和 48 h 这 3 阶段；在冷藏储存条件下，根据 LD-1 可以分为第 0~1 天、第 2~5 天、第 6 天和第 7 天 4 阶段，跟 LD-2 可以分为 0~5 d 和 6~7 d 两阶段；在冷冻条件下 0~7 周只可以归为一个阶段。

### 3 讨论

#### 3.1 鱼类新鲜度的评价指标

新鲜度是评价水产品品质的综合标准，目前，检测水产品新鲜度的方法较多，并且随着研究的深入，评价新鲜度的指标和相关指标检测方法一直在不断创新，但是由于水产品种类多样，并非所有指标都具有普适性，对特定种类的水产品使用不同的新鲜度检测方法是必要的。其中 pH 是最容易检测的理化指标之一，过高的 pH 代表新鲜度较差，但是由于鱼类腐败过程中 pH 并非单调变化，比如真空包装和气调包装的鲈在 4 °C 储存过程中 pH 先降低后升高，在第 8 天到达最低值<sup>[19]</sup>，所以单纯的 pH 可能无法准确表示新鲜度，需要与其他检测方法配合使用；生物胺是由氨基酸脱羧形成的化合物，其含量可以直接反映水产品新鲜度，其检测方法通常有比色法、薄层层析法和高效液相色谱法等<sup>[17-18]</sup>，在评价高生物胺鱼类的新鲜度方面可能具有额外的优势<sup>[20]</sup>；电子鼻是模拟人类嗅觉功能的检测仪器，可以将气味信息进行量化处理，该方法尚处于研究阶段，生产方面对其使用较少，但是其灵敏度、数据准确度和可信度要高于传统挥发性气体的检测方法<sup>[21-22]</sup>。

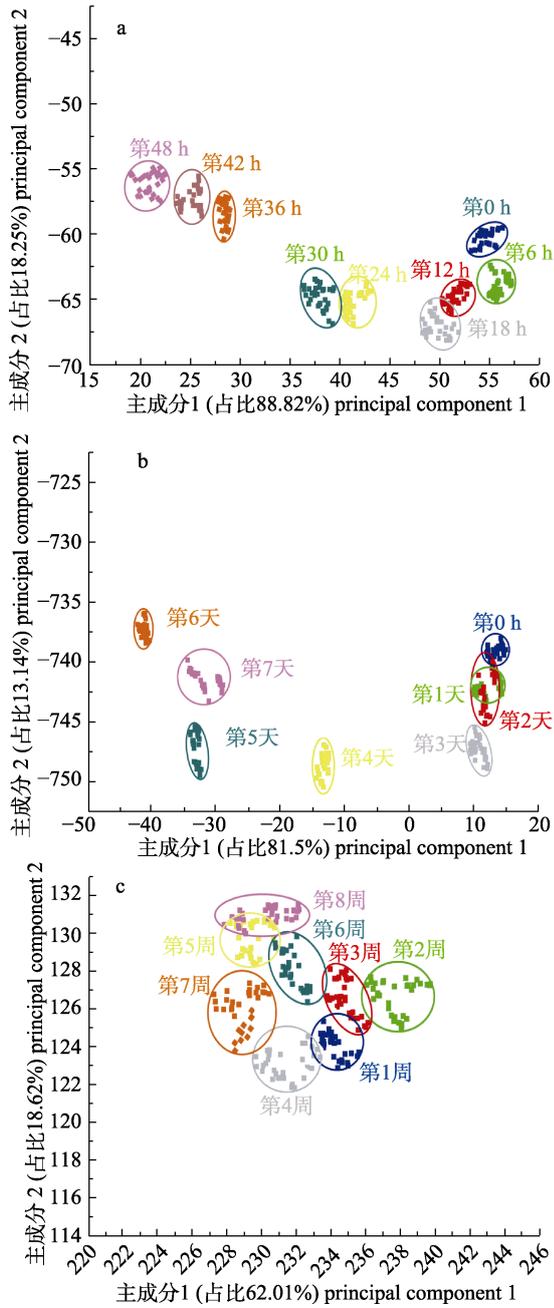


图 7 不同储存条件下鲈电子鼻检测结果 LDA 分析图  
 a. 室温条件下; b. 冷藏条件下; c. 冷冻储存条件下.  
 Fig.7 Linear Discriminant Analysis (LDA) of *Scomber japonicus* electronic nose detection results under different storage conditions  
 a. Room temperature; b. Cold temperature;  
 c. Freezing temperature.

单一方法对新鲜度的描述可能不够全面, 因此往往需要多种指标组合使用以求对腐败进程进行更加完善的描述。本研究对高生物胺鱼类腐败过程中 pH、生物胺含量与挥发性气体 3 个指标的变化规律进行研究, 研究结果显示 3 个指标可以相互

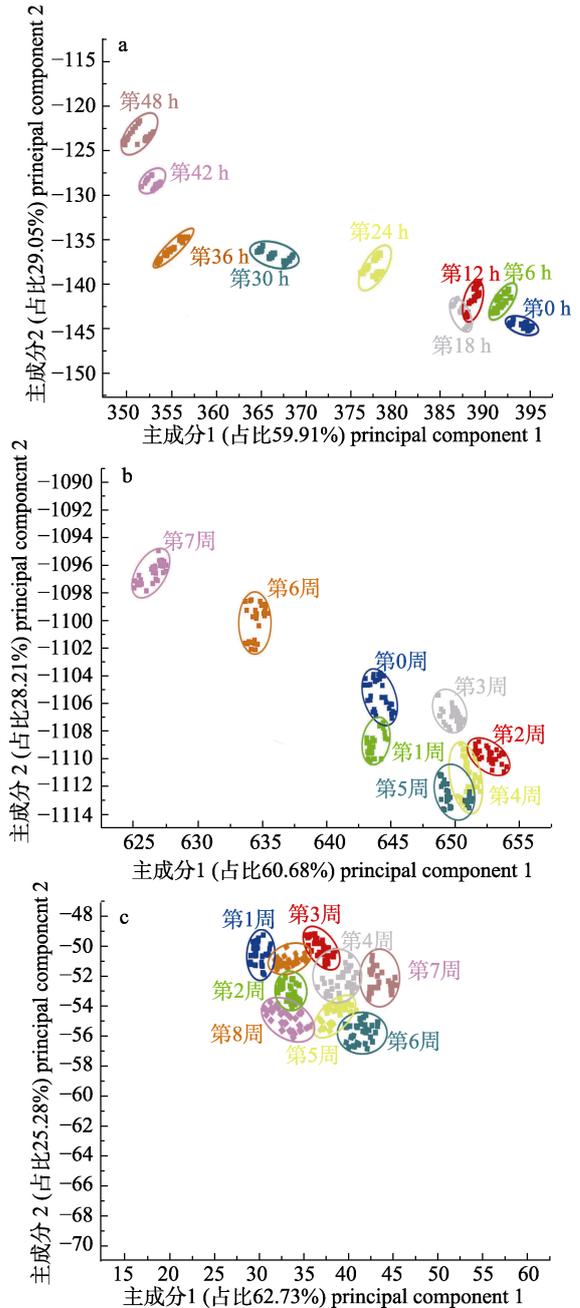


图 8 不同储存条件下鳀电子鼻检测结果 LDA 分析图  
 a. 室温条件下; b. 冷藏条件下; c. 冷冻储存条件下.  
 Fig.8 Linear Discriminant Analysis (LDA) of *Engraulis japonicus* electronic nose detection results under different storage conditions  
 a. Room temperature; b. Cold temperature;  
 c. Freezing temperature.

呼应并相互补充, 具有作为评价高生物胺鱼类新鲜度指标的可靠性, 能够较为准确而全面评价高生物胺鱼类新鲜度。

### 3.2 鳀、鲈腐败进程中生物胺的产生规律

目前对水产品中生物胺的研究主要是进行组

胺含量的检测,许多学者已经以多种鱼类为对象进行研究, Pawul-Gruba 等<sup>[23]</sup>对波兰市场中生鱼、熏鱼、腌鱼和罐头进行调查检测,发现样品中组胺浓度范围为 3.4~156.4 mg/kg, 超过 100 mg/kg 的样品只有 4 个,为生大西洋鲑(*Salmo salar*)、烟熏欧洲鲱(*Sprattus sprattus*)和腌制大西洋鲱(*Clupea harengus*); Tsai 等<sup>[24]</sup>对台湾零售市场中鲭鱼片进行调查研究发现其中 6.5%含有组胺,浓度在 128~288 mg/kg; Park 等<sup>[25]</sup>对韩国市场中鱼制品进行普遍调查发现有 48.7%的样品中含有组胺,其中鳀的组胺含量最高,为 70.1 mg/kg,其次是鲱,为 39.3 mg/kg。市场调查发现的含有组胺的样品几乎均属于高生物胺鱼类,并且几乎都是本研究的研究对象——鳀和鲱或其近源种。此外,相关研究以不同鱼类间横向对比为主,然而对纵向,即高生物胺鱼类腐败过程中生物胺浓度变化的研究却进行较少,本研究结果将为这一方向的探索提供相关数据支撑,对高生物胺鱼类储存条件等提供见解。

许多国家、地区和组织对水产品等产品中组胺含量及组胺检测方法确立了相关标准,如欧盟(委员会条例 No. 2073/2005)规定生鱼中组胺的含量上限为 200 mg/kg; 而美国和加拿大规定鱼类产品中组胺含量上限为 50 mg/kg<sup>[26]</sup>; 俄罗斯(SanPin 2.3.2.1078-0)规定,鲑、鲱、金枪鱼和鲭的组胺最高含量为 100 mg/kg<sup>[27]</sup>; 在我国,食品安全国家标准规定高组胺鱼类水产品组胺含量不得超过 400 mg/kg,其他海水鱼类不得超过 200 mg/kg<sup>[18]</sup>。

目前对生物胺的研究多以组胺为主,相关规定与标准也主要对水产品中组胺含量进行限定。诚然,许多腐败的水生生物体内组胺含量高于其他生物胺,如鳀在 4 °C 储存条件下,12 h 组胺含量达到 41.78 mg/kg,而尸胺和腐胺仅有约 30 mg/kg<sup>[28]</sup>。然而尸胺、腐胺也具有一定毒性,尸胺、腐胺等生物胺的重要性同样不容忽视。本研究发现在鳀腐败过程中,生物胺含量稳定后,尸胺含量约为 550 mg/kg,组胺含量在 500 mg/kg 以下,尸胺含量高于组胺含量;并且室温条件下尸胺 12 h 含量开始变化,组胺 18 h 才开始变化,冷藏条件下尸胺 3 d 含量开始变化,而组胺在第 4 天才开始

变化,即尸胺含量发生变化的时间早于组胺。鉴于上述结论,以组胺含量为单一指标评价高生物胺鱼类安全性可能是不够全面的,因此建议可以将尸胺含量等列入高生物胺鱼类制品生物胺标准含量的研究范畴。

生物胺主要由氨基酸羧化产生,个体氨基酸组成和腐败过程中生物胺的含量及变化密切相关<sup>[29]</sup>,氨基酸占比的不同可能是鳀和鲱腐败过程中生物胺变化趋势差异的重要影响因素, Bae 等<sup>[30]</sup>对鲱氨基酸含量进行检测发现赖氨酸(尸胺前体物)占比为(17.25±0.65)%,组氨酸(组胺前体物)占比为(10.39±0.37)%,差异性检测显示两者无显著性差异;凌胜男等<sup>[31]</sup>对鳀的氨基酸含量进行检测发现其赖氨酸占比为 8.58%,而组氨酸占比仅为 3.54%,经分析两者存在显著性差异。对常见高生物胺鱼类氨基酸组成进行检测并依此对高生物胺鱼类进一步分类,可能对后续高生物胺鱼类的质量监管以及生物胺含量标准制定具有参考价值。

### 3.3 存在的问题与展望

水产品是人类日常饮食与生活中不可或缺的一部分,本研究通过 3 种指标对鳀、鲱两种典型高生物胺鱼类新鲜度和腐败进程进行研究,将为评价高组胺风险鱼类的品质变化规律及安全控制提供理论支撑,对预防高组胺鱼类中毒具有重要的预警作用。

然而,应当注意的是,本研究中冷藏和冷冻储存样品在取样过程中可能会经历不同时长的解冻和升温过程,从而影响样品的腐败进程,导致不同样品的腐败进度可能出现差别,后续相关研究进行时应注意环境的影响;本研究中 Logistic 模型对冷藏储存鲱和室温保存鳀样品的拟合程度稍逊于室温保存鲱和冷藏储存鳀样品,后续拟借鉴 Li 等<sup>[32]</sup>, Veciana-Nogues 等<sup>[33]</sup>, Duflos 等<sup>[34]</sup>, Zare 等<sup>[35]</sup>基于 Arrhenius 方程、线性回归模型、模糊逻辑模型(fuzzy logic model, FLM)建立的鲭、金枪鱼、鲾、沙丁鱼腐败过程中生物胺含量模型对本研究模型进行优化,以求找到更加准确描述组胺含量变化的模型,缩短取样间隔可能对提高模型精确度也有所裨益。本研究发现在鳀中尸胺含量及其变化速率高于组胺,建议尸胺可以作为

鳀腐败过程的一个标志物。尸胺半数致死量为 270 mg/kg, 且尸胺对组胺发挥毒性作用的影响尚不明确, 因此鳀制品尸胺标准含量将同样是有必要深入研究与探讨的内容, 而其他高生物胺鱼类腐败过程中尸胺是否有类似的规律也有待研究与发现。

#### 参考文献:

- [1] Jastrzab R, Lomozik L, Tylkowski B. Complexes of biogenic amines in their role in living systems[J]. *Physical Sciences Reviews*, 2016, 1(6): 69-106.
- [2] Dong H, Xiao K J. Modified QuEChERS combined with ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry to determine seven biogenic amines in Chinese traditional condiment soy sauce[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 502-508.
- [3] Feddern V, Mazzuco H, Fonseca F N, et al. A review on biogenic amines in food and feed: Toxicological aspects, impact on health and control measures[J]. *Animal Production Science*, 2019, 59(4): 608-618.
- [4] 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.
- [5] Mah J H, Hwang H J. Effects of food additives on biogenic amine formation in Myeolchi-jeot, a salted and fermented anchovy (*Engraulis japonicus*)[J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(1): 168-173.
- [6] Goulas A E, Kontominas M G. Effect of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on the shelf-life of refrigerated chub mackerel (*Scomber japonicus*): Biochemical and sensory attributes[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 224(5): 545-553.
- [7] Provensi G, Passani M B, Costa A, et al. Neuronal histamine and the memory of emotionally salient events[J]. *British Journal of Pharmacology*, 2020, 177(3): 557-569.
- [8] Worm J, Falkenberg K, Olesen J. Histamine and migraine revisited: Mechanisms and possible drug targets[J]. *The Journal of Headache and Pain*, 2019, 20(1): Article No.30.
- [9] Barbieri F, Montanari C, Gardini F, et al. Biogenic amine production by lactic acid bacteria: A review[J]. *Foods*, 2019, 8(1): Article No.17.
- [10] Palomino-Vasco M, Acedo-Valenzuela M I, Rodríguez-Cáceres M I, et al. Automated chromatographic method with fluorescent detection to determine biogenic amines and amino acids. Application to craft beer brewing process[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1601: 155-163.
- [11] Mah J H, Han H K, Oh Y J, et al. Biogenic amines in Jeotkals, Korean salted and fermented fish products[J]. *Food Chemistry*, 2002, 79(2): 239-243.
- [12] Shen Y X. *Aquatic Food Science*[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001. [沈月新. *水产食品学*[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.]
- [13] Roldán M I, Perrotta R G, Cortey M, et al. Molecular and morphologic approaches to discrimination of variability patterns in chub mackerel, *Scomber japonicus*[J]. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2000, 253(1): 63-74.
- [14] Shi Y C, Zhang H, ZHAO G Q, et al. Standardized CPUE of Chub mackerel (*Scomber japonicas*) caught by the China's lighting purse seine fishery up to 2020[R]. Tokyo: North Pacific Fisheries Commission, 2022.
- [15] Tang Q S, Su J L. Chinese ocean ecosystem dynamics research: I key scientific question and research development strategy[M]. Beijing: Science Press, 2000. [唐启升, 苏纪兰. 中国海洋生态系统动力学研究: I 关键科学问题与研究发展战略[M]. 北京: 科学出版社, 2000.]
- [16] National Health Commission of PRC. Determination of pH value of food in national food safety standard: GB 5009.237-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. [国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 食品 pH 值的测定: GB 5009.237-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.]
- [17] National Health Commission of PRC. Determination of biogenic amines in food safety national standards: GB 5009.208-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. [国家卫生健康委员会. 食品国家安全标准 食品中生物胺的测定: GB 5009.208-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.]
- [18] National Health Commission of PRC. National food safety standard fresh and frozen animal aquatic products: GB 2733-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. [国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品: GB 2733-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.]
- [19] Jiang X N, Meng L, Feng J L, et al. Analysis of quality change and microbial assessment of chub mackerel in storage[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(10): 197-205. [姜晓娜, 孟璐, 冯俊丽, 等. 鲈鱼贮藏过程中的品质变化及腐败微生物多样性分析[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(10): 197-205.]
- [20] Vasconcelos H, Coelho L C C, Matias A, et al. Biosensors for biogenic amines: A review[J]. *Biosensors*, 2021, 11(3): 82.
- [21] Pacquit A, Lau K T, McLaughlin H, et al. Development of a volatile amine sensor for the monitoring of fish spoilage[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 515-520.
- [22] El Barbri N, Amari A, Vinaixa M, et al. Building of a metal

- oxide gas sensor-based electronic nose to assess the freshness of sardines under cold storage[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 128(1): 235-244.
- [23] Pawul-Gruba M, Osek J. Identification of histamine in fish and fish products in Poland during 2014-2018[J]. *Journal of Veterinary Research*, 2021, 65(4): 483-486.
- [24] Tsai Y H, Kung H F, Lee T M, et al. Histamine-related hygienic qualities and bacteria found in popular commercial scombroid fish fillets in Taiwan[J]. *Journal of Food Protection*, 2004, 67(2): 407-412.
- [25] Park J S, Lee C H, Kwon E Y, et al. Monitoring the contents of biogenic amines in fish and fish products consumed in Korea[J]. *Food Control*, 2010, 21(9): 1219-1226.
- [26] de la Torre C A L, Conte-Junior C A. Detection of biogenic amines: Quality and toxicity indicators in food of animal origin[M]//Grumezescu A M, Holban A M. *Food Control and Biosecurity*. London: Academic Press, 2018: 225-257.
- [27] Verkhivker Y G, Altman E I. Influence parameters of storage on process of formation the histamine in fish and fish products[J]. *Journal of Water Resources and Ocean Science*, 2018, 7(1): 10-14.
- [28] Wu Y T, Xie C, Zhou Z Y, et al. Change in quality and biogenic amines of *Miichthys miui* at different storage temperature[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(19): 96-102. [吴玉婷, 谢超, 周卓颖, 等. 不同温度贮藏过程中鲢鱼品质及生物胺的变化研究[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(19): 96-102.]
- [29] Ekici K, Omer A K. Biogenic amines formation and their importance in fermented foods[J]. *BIO Web of Conferences*, 2020, 17(1): 00232.
- [30] Bae J H, Yoon S H, Lim S Y. Heavy metal contents and chemical compositions of Atlantic (*Scomber scombrus*), blue (*Scomber australasicus*), and chub (*Scomber japonicus*) mackerel muscles[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2011, 20(3): 709-714.
- [31] Ling S N, Liu T Y, Chen X Y, et al. Nutritional components analysis and evaluation of anchovy (*Engraulis encrasicolus*)[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(3): 41-48. [凌胜男, 刘特元, 陈雪叶, 等. 鳀鱼营养成分分析与评价[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(3): 41-48.]
- [32] Li Q Z, Lv J, Zhang L T, et al. Biogenic amines and predictive models of quality of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets during storage[J]. *Journal of Food Protection*, 2017, 80(2): 279-287.
- [33] Veciana-Nogués M T, Mariné-Font A, Vidal-Carou M C. Biogenic amines as hygienic quality indicators of tuna. Relationships with microbial counts, ATP-related compounds, volatile amines, and organoleptic changes[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(6): 2036-2041.
- [34] Duflos G, Dervin C, Malle P, et al. Use of biogenic amines to evaluate spoilage in plaice (*Pleuronectes platessa*) and whiting (*Merlangus merlang*)[J]. *Journal of AOAC International*, 1999, 82(6): 1357-1363.
- [35] Zare D, Ghazali H M. Assessing the quality of sardine based on biogenic amines using a fuzzy logic model[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 936-943.

## Dynamic changes in pH, biogenic amines, and volatile gases in spoiled high biogenic amine fish

WANG Ruixiang<sup>1,2</sup>, YAN Pengjin<sup>1,2</sup>, WANG Huan<sup>2,3</sup>, LI Jiefeng<sup>1,2</sup>, LIU Kaiying<sup>1,2</sup>, LIU Shufang<sup>2,3</sup>, ZHUANG Zhimeng<sup>2</sup>

1. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;
2. Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs; Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;
3. Laboratory for Marine Fisheries Science and Food Production Processes, Laoshan National Laboratory, Qingdao 266237, China

**Abstract:** Bioamines play important roles in organisms, including controlling the biosynthesis of nucleic acids and stabilizing their structure to prevent denaturation. However, excessive intake of bioamines within a short period can inhibit the detoxification system. Meanwhile, excessive bioamines can damage the human body, even proving fatal. Pelagic marine fish such as *Scomber japonicus* and *Engraulis japonicus* are rich in ornithine, histidine and other amino acids, and related proteins. However, these compounds are easily decomposed by endogenous and exogenous enzymes during the storage of fish, resulting in the rapid production of several biogenic amines. Hence, they are labelled as fish with high biogenic amines. Several pelagic marine fish resources—an indispensable and important fishery resource in China and even globally—are at risk of high biogenic amine content. Here, we aimed to investigate the variations in different indicators during the spoilage of high biogenic amine fish and identify appropriate storage methods for them. *S. japonicus* and *E. japonicus*, two important pelagic fishes and typical high biogenic amine fishes in the eastern coastal areas of China, were selected as research subjects. Different indicators were assessed during the spoilage process, including pH, biogenic amine content, and volatile gas. Logistic analysis of biogenic amine content and linear discriminant analysis of volatile gas were performed. We found that *S. japonicus* and *E. japonicus* should not be stored for more than 3 days in cold temperatures (4 °C). When *S. japonicus* was stored for > 18 h and *E. japonicus* for > 12 h at room temperature (25 °C), significant changes were observed in their flavor and safety. Freezing temperature is the suitable storage temperature for *S. japonicus* and *E. japonicus*. Generally, the content of histamine in fish with high biogenic amine is higher than that of other biogenic amines; however, our study revealed that the content and change rate of cadaverine are higher than that of histamine in *E. japonicus* during the spoilage process. Therefore, cadaverine may be used as an indicator of the spoilage stage of *E. japonicus*, and detecting cadaverine in certain fish might better reflect the extent of spoilage compared to solely measuring histamine content. The results of this study provide theoretical support for the evaluating quality changes and safety control of fish with high biogenic amine. Moreover, they play a crucial role in early warning aimed at preventing poisoning associated with high biogenic amine fish.

**Key words:** high biogenic amine fish; freshness; pH; volatile gas; biogenic amine

**Corresponding author:** LIU Shufang. E-mail: liusf@ysfri.ac.cn