DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251029010
引用格式: 吴建欣, 李佳佳, 王宗义, 等. 以生物胺为标志物的冷链鱼虾新鲜度评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(6): 311–319.
WU JX, LI JJ, WANG ZY, *et al*. Evaluation of cold-chain freshness in fish and shrimp with biogenic amines as markers [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(6): 311–319. (in Chinese with English abstract).

以生物胺为标志物的冷链鱼虾新鲜度评价

吴建欣[1#], 李佳佳[1#], 王宗义[1*], 马小童[1], 张巍青[2], 门嘉倩[1]

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 农产品有害微生物及农残安全检测与控制北京市重点实验室, 北京 102206; 2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510535)

摘 要: 目的 建立以生物胺(biogenic amine, BA)为标志物冷链鱼虾新鲜度评价方法。**方法** 应用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS), 通过观测不同贮藏条件下冷冻带鱼、冰鲜鲈鱼和冷冻虾仁中 BA 的时间-含量动态, 分别将组胺(histamine, HIS)、色胺(tryptamine, TRY)、腐胺(putrescine, PUT)、尸胺(cadaverine, CAD)和三甲胺(trimethylamine, TMA)含量之和与精胺(spermine, SPM)、亚精胺(spermidine, SPD)含量之和的比值定义为腐败指数, 将氧化三甲胺(trimethylamine oxide, TMAO)含量与 SPD、SPM 含量之和的比值定义为鲜味指数, 用于冷链鱼虾的新鲜度评价; 实验同时进行了感官评价。**结果** 腐败指数评价方法与感官评价方法对 3 种代表性样品新鲜度评级结果的一致程度为 94.4%; 鲜味指数则提供了鲜味物质的存留信息, 是腐败指数的重要补充。**结论** 以 BA 为标志物, 通过定义腐败指数和鲜味指数的新鲜度评价方法, 为相关产品新鲜度的评价和质量监测提供了更为全面、客观的依据。

关键词: 生物胺; 新鲜度评价; 液相色谱-串联质谱法; 冷链鱼虾

Evaluation of cold-chain freshness in fish and shrimp with biogenic amines as markers

WU Jian-Xin[1#], LI Jia-Jia[1#], WANG Zong-Yi[1*], MA Xiao-Tong[1], ZHANG Wei-Qing[2], MEN Jia-Qian[1]

(1. *College of Food Science and Engineering*, *Beijing University of Agriculture*, *Beijing Key Laboratory of Detection and Control for Harmful Microorganisms and Pesticide Residues in Agricultural Products*, *Beijing* 102206, *China*; 2. *Guangzhou Hexin Instruments Co*., *Ltd*., *Guangzhou* 510535, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for evaluating the freshness of cold-chain fish and shrimp using biogenic amines (BA) as markers. **Methods** Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was applied to monitor the time-dependent concentration dynamics of BA in frozen hairtail, chilled sea bass and frozen

收稿日期: 2025-10-29
基金项目: 北京市都市农林学交叉学科平台建设项目(2023); 北京农学院教改重点项目(5046516654/149)
#吴建欣和李佳佳为共同第一作者
第一作者: 吴建欣(2000—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品营养安全检测。E-mail: 3119205665@qq.com
李佳佳(2001—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品营养安全检测。E-mail: 3152660593@qq.com
***通信作者:** 王宗义(1970—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品营养与安全检测。E-mail: wangzongyi001@sina.com

shrimp under different storage conditions. The spoilage index was defined as the ratio of the sum of histamine (HIS), tryptamine (TRY), putrescine (PUT), cadaverine (CAD) and trimethylamine (TMA) to the sum of spermine (SPM) and spermidine (SPD). The umami index was defined as the ratio of trimethylamine oxide (TMAO) content to the sum of SPD and SPM. These indices were used to evaluate the freshness of cold-chain fish and shrimp. Sensory evaluation was also conducted concurrently. **Results** It was shown that 94.4% agreement between the spoilage index method and sensory evaluation for freshness ratings of the 3 kinds of representative samples and the umami index could provide complementary information on umami substance retention, serving as an important supplement to the spoilage index. **Conclusion** The freshness evaluation method, utilizing BA as a marker and defining both the spoilage index and umami index, provides a more comprehensive and objective basis for assessing the freshness and quality monitoring of related products.

KEY WORDS: biogenic amines; freshness evaluation; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; cold-chain fish and shrimp

0 引 言

水产品是人类膳食的重要来源之一，富含优质蛋白、维生素和多不饱和脂肪酸等营养物质[1−2]。冷链鱼虾等初加工产品随着冷链物流业的快速发展，市场占有率持续增长，其品质与安全控制在运输与贮藏过程中也受到了广泛关注[3−4]。由于水产品水分含量高、内源酶作用及微生物代谢活跃等特性，在贮藏过程中极易发生腐败并产生大量生物胺，影响产品品质[5−7]。因此，建立一种快速、客观、准确的关于水产品新鲜度评价方法，对保障产品质量、推动水产品产业健康发展具有重要意义。

目前，水产品新鲜度评价常用的方法主要有感官评价[8]、微生物计数[9]及理化指标分析[10]等。这些方法虽然能实现对水产品质量的评估，但普遍存在操作耗时，需经专业培训人员的局限性，难以满足目前流通环节对效率与便捷性的要求[11]。在主流理化评价模型中，基于核苷酸降解的 K 值、反映蛋白腐败的挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)以及特定微生物菌落总数等理化与微生物指标，虽较为客观，但多侧重于腐败进程的某一单一方面，难以同步、综合地反应产品在安全(如组胺毒性)、腐败程度[如尸胺(cadaverine, CAD)、腐胺(putrescine, PUT)累积]及风味品质(如鲜味物质氧化三甲胺的留存)等多维度的完整信息[12−13]。因此，开发一种能够整合多维度腐败与鲜度信息、快速且全面的评价方法显得尤为重要。

生物胺(biogenic amine, BA)是一类主要由游离氨基酸脱羧或醛酮胺化反应生成的一类碱性含氮化合物[14−16]。根据其分子结构可分为 PUT、CAD、精胺(spermine, SPM)等脂肪族；酪胺(tyramine, TYR)、2-苯乙胺(2-phenethylamine, 2-PHE)、多巴胺(dopamine, DA)和苄胺(benzylamine, BEN)等芳香族以及组胺(histamine, HIS)、色胺(tryptamine, TRY)等杂环族[17−18]。通常 PUT、CAD 等 BA 含量上升，表明产品开始腐败变质[19]，而 TYR、HIS 等与水产品中一些腐败微生物密切相关，可作为水产品新鲜度[20−22]和腐败度[23]的评价指标。对鱼虾产品而言，三甲胺(trimethylamine, TMA)是造成鱼腥味的主要原因，其前体物质氧化三甲胺(trimethylamine oxide, TMAO)则是重要的鲜味物质，二者含量的动态变化与感官品质密切相关[24−25]。但现有多数 BA 检测方法难以实现 TMAO、三甲胺(trimethylamine, TMA)和二甲胺(dimethylamine, DMA)与常见 BA 进行同步检测[12−13]。这导致腐败变质、鲜味等品质指标不能同步监测，难以全面、综合地评价产品的整体品质。

本研究拟应用挥发性离子对反相色谱分离模式下的液相色谱-串联质谱技术(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)可同步检测包括 TMA、TMAO 在内的鱼虾中多种 BA[26]的优势，通过系统观测鱼虾产品在不同贮藏条件下随着腐败变质 BA 的时间-含量动态，进而定义基于 BA 为标志物的新鲜度评价指数，再进一步结合感官评价对评价指数的取值和分级进行确认，从而建立一种客观且信息更为全面的鱼虾产品新鲜度评价方法，为相关产品质量监测与控制提供一个更为有效的支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

冷链鱼虾样品(美团小象超市)。

HIS、PUT、CAD、亚精胺(spermidine, SPD)、SPM、2-PHE、TRY、1,7-二氨基庚烷(1,7-diaminoheptane, DAHA)[纯度≥98%，西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司]；胍丁胺(agmatine, AGM)、BEN(纯度≥98%，上海源叶生物科技有限公司)；章鱼胺(octopamine, OA)、5-羟色胺(5-hydroxytryptamine, 5-HT)(纯度≥98%，北京索莱宝科技

有限公司); DMA(纯度≥98%, 北京北方伟业计量技术研究院); TMA(纯度≥98%, 河南标准物质研发中心); TMAO(纯度≥98%, 上海安谱璀世标准技术服务有限公司); 酪胺(tyramine, TYR)、DA、二甲基胺-d6 (dimethylamine-d6, DMA-d6)(纯度≥98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙腈、甲醇、甲酸、正己烷(色谱纯, 北京迈瑞达科技有限公司); 九氟戊酸(nonafluoropentanoic acid, NFPA)(纯度≥98%, 上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2　仪器与设备

LC-TQ 5200 液相色谱-串联质谱仪[配备电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)离子源及 MassSeeker 数据处理系统](广州禾信仪器股份有限公司); Water XSELECTTM HSS T3 柱(150 mm×2.1 mm, 3.5 μm, 美国 Waters 公司); Centrifuge 5810R 离心机(德国 Eppendorf 公司); IKA MS 3 basic 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); FSH-2 高速均质机(配备内置刀头)(常州国华有限公司); FW100 高速粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); BSA224S-CW 电子分析天平(精度 0.01 mg, 北京赛多利斯科学仪器有限公司); Heal Force 超纯水机(上海康雷分析仪器有限公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　BA 的检测

参考吴建欣等[26]的方法进行, 具体描述如下: 准确称取实验样品 1.0 g(精确至 0.1 mg)于 50 mL 离心管中, 加入 100 μL 质量浓度均为 100 μg/mL 的 DMA-d6 和 DAHA 的内标混合溶液, 待内标溶液充分吸收后, 加入 10 mL 含 1% (*V*/*V*)甲酸和 80% (*V*/*V*)乙腈的水溶液, 置于均质机, 使刀头没入提取液, 以 9500~10500 r/min 的转速均质 30 s, 旋上离心管盖, 转移至离心机中, 以 8000 r/min 的转速离心 5 min, 上清液转移至 50 mL 容量瓶中; 用另一只盛有 10 mL 同样提取液的 50 mL 离心管清洗刀头 30 s, 清洗液倒入原含有样品残渣的离心管中, 涡旋 30 s, 8000 r/min 离心 5 min, 合并两次提取液, 用 1% (*V*:*V*)的甲酸水溶液定容至刻度。取 2 mL 样液于 10 mL 离心管中, 加入 3 mL 正己烷, 涡旋混匀, 静置, 待充分分层后, 弃去上层正己烷, 下层提取液过 0.22 μm 有机滤膜至 2 mL 离心管中。准确移取 1.00 mL 过膜后的样液和系列 BA 标准混合溶液, 分别加入 100 μL 50 mmol/L 的 NFPA 水溶液, 涡旋混匀, 参照文献[26]的方法参数, 采用 LC-MS/MS 检测 16 种 BA 的含量。

1.3.2　不同贮藏温度条下时间-BA 含量动态趋势的观测

为在受控条件下揭示 BA 随贮藏时间与温度变化的基础动态趋势规律, 本研究对样品进行了标准化前处理。将冷冻带鱼、冰鲜鲈鱼和冷冻虾仁去骨或去壳, 充分粉碎后, 放置在平皿中, 按 1.3.1 的方法, 分别于常温条件下测定 0、8、16、24、36、48 h 时 BA 的含量变化, 于 4 ℃条件下每间隔 1 d 测定一次, 监测 0~15 d BA 的含量变化, 于–18 ℃条件下每间隔 5 d 测定一次, 监测 0~30 d BA 的含量变化情况。每组实设 3 个重复, 每个重复平行测定 3 次。

1.3.3　感官评价

依据 GB/T 37062—2018《水产品感官评价指南》, 对在常温条件下 BA 的时间-含量动态观测实验的样品, 同时进行感官评价。评价过程挑选 10 名经过感官评价培训的同学组成感官评定小组, 重点对气味、颜色和质地进行了评价, 且 6 次感官评价均由相同 10 名同学完成; 评价过程中, 以气味为主, 同时将色泽、质地的变化做辅助判定。评价结果分 3 个级别, 分别为保持新鲜、轻微变质和严重变质, 如有超过半数同学判定该样品为新鲜, 感官评级记为 1, 同样超过半数人员判定为有轻微变质和严重变质, 则分别记为 2 和 3。

1.4　数据处理

数据采集、定性和定量分析使用 MassSeeker V1.01.16-t9 数据处理系统进行。所有实验均设置 3 个独立的生物学重复, 每个样品平行测定 3 次, 结果以平均值±标准偏差表示。数据处理与统计分析使用 Excel 2021 进行, 图形使用 Origin 2018 绘制。

2　结果与分析

2.1　不同贮藏条件下 BA 的时间-含量动态观测

2.1.1　常温条件下 BA 的时间-含量动态

由图 1 可知, 在常温贮藏条件下, 带鱼、鲈鱼和虾仁中 HIS、TYR、PUT 和 CAD 均呈现在 8 h 内含量相对稳定, 8~16 h 内含量迅速上升, 16 h 后上升趋势减缓; 带鱼在贮藏 48 h 结束后, HIS、TYR、PUT 和 CAD 的含量分别由 1.01、1.47、11.10 和 24.28 mg/kg 增长至 11.64、318.90、605.30 和 1359.40 mg/kg; 鲈鱼在贮藏 48 h 结束后, CAD、PUT、HIS 和 TYR 的含量分别由 6.69、7.83、0.56 和 0.53 mg/kg 增长至 1968.1、770.3、356.5 和 325.9 mg/kg; 值得注意的是, 鲈鱼在贮藏至 16 h 时, HIS 含量已超过 GB 2733—2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》规定的限量值 200 mg/kg。虾仁在贮藏 48 h 结束后, HIS、TYR、PUT 和 CAD 的含量分别由 0.51、1.01、8.09 和 11.99 mg/kg 增长至 10.82、241.90、626.40 和 1304.30 mg/kg; 带鱼、鲈鱼和虾仁中的 2-PHE 在 0 h 均未检测到, 在贮藏过程中陆续检出。在贮藏 16 h 时, 3 者的 2-PHE 含量分别为 1.74、5.41 和 2.33 mg/kg, 随后持续增长, 在 48 h 时分别达到 123.60、54.67 和 60.36 mg/kg; 鲜味物质 TMAO 与腥味物质 TMA 含量呈相反变化趋势, 贮藏 8 h 时鲜味物质 TMAO 含量下降, 相反其降解产物腥味物质 TMA 的含量上升。3 种水产品贮藏到 16 h 时 TMAO 降解已平均超过 90%, 带鱼初始 TMAO 含量(2557.70 mg/kg)远

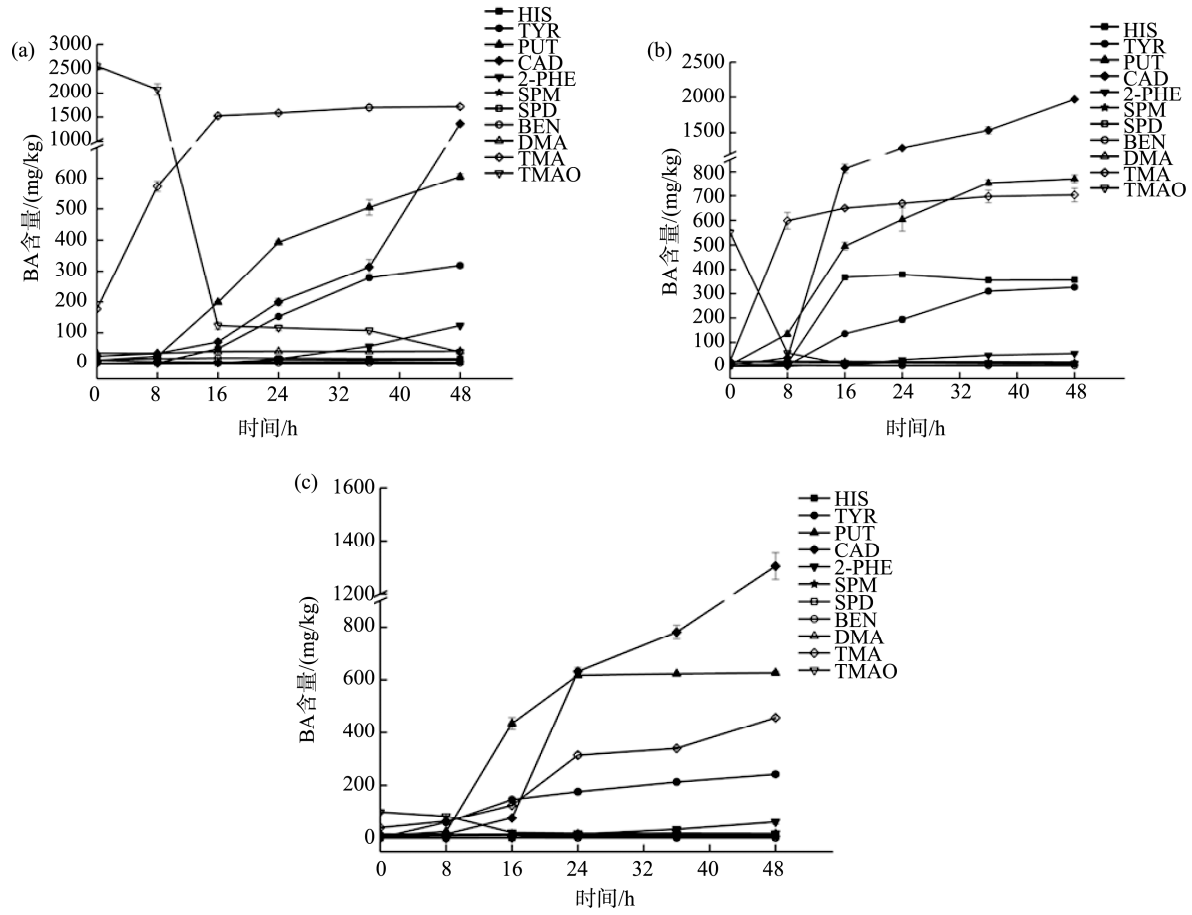


图 1 冷冻带鱼(a)、冰鲜鲈鱼(b)和冷冻虾仁(c)在常温贮藏条件下 BA 含量变化

Fig.1 Changes in BA content of frozen striped bass (a), chilled sea bass (b) and frozen shrimp (c) under ambient storage conditions

高于鲈鱼(551.10 mg/kg)和虾仁(98.74 mg/kg), 导致其 48 h 时 TMA 积累量最高(1713.4 mg/kg)。SPD、SPM、BEN 和 DMA 等 BA 含量在贮藏过程中变化较小, 而 OA、DA、5-HT、AGM 和 TRY 等 BA 未有检出。不同水产品中所含 BA 含量不同, 增长速度也不同, 其中, PUT、CAD、TYR 和 TMA 的含量随着贮藏时间的延长增长幅度较大, HIS 和 2-PHE 的增长较为缓慢, 而鲈鱼中 HIS 含量的增长速度要大于带鱼和虾仁, 到 16 h 时 HIS 含量已超过 200 mg/kg。

2.1.2 冷藏条件下 BA 的时间-含量动态

由图 2 可知, 4 ℃贮藏时, BA 的增长速率明显减小。其中, 带鱼中 TMA 含量在贮藏期增长最明显, 并且从第 6 d 开始迅速增长, 最终 TMA 含量由 177.30 mg/kg 增长至 2942.30 mg/kg, 相反 TMAO 的含量从第 6 d 后迅速降低, 由 2557.70 mg/kg 下降至 60.76 mg/kg; 其次, PUT 增长最快, 含量由 11.10 mg/kg 增长至 123.90 mg/kg; HIS、TYR 和 CAD 也有较为明显的变化; SPD、SPM、BEN 和 DMA 含量保持相对稳定, 变化不明显, 其余 BA 未检出。据卢竹阳等[27]研究, 冷藏期间, 鱼样中 PUT、CAD 和 TYR 含量变化较明显, SPD 和 SPM 含量变化平缓, 这与本研究结果基本一致。鲈鱼中 BA 的变化趋势与带鱼基本相同, 增长最明显的仍为 TMA 含量, 由 23.32 mg/kg 增长至 1023.10 mg/kg, 与带鱼中 TMA 含量相比, 鲈鱼中 TMA 的积累量小于带鱼, 但 PUT 含量的增长超过带鱼, 由 7.83 mg/kg 增长至 535.40 mg/kg。而虾仁中含量变化最明显的为 PUT, 含量由 8.09 mg/kg 增长至 278.37 mg/kg, 其次是 TMA 含量, 由 39.01 mg/kg 增长至 161.40 mg/kg, TMAO 含量在第 12 d 开始大幅下降, 由 162.20 mg/kg 下降至 55.90 mg/kg; HIS、TYR 和 CAD 的最终积累量分别为 15.89、95.08 和 76.37 mg/kg, 其余 BA 的变化规律同带鱼、鲈鱼基本一致。在冷藏条件下产生 BA 的原因可能是, 产生 BA 的微生物包括嗜冷菌和嗜温菌两大类, 在 4 ℃下活跃的微生物可能大部分是嗜冷菌[28]。

2.1.3 冷冻条件下 BA 的时间-含量动态

由图 3 可知, 在–18 ℃条件下贮藏 30 d 的过程中, 除 2-PHE、TRY、OA、DA、5-HT 和 AGM 未检出外, 其余有检出的 BA 含量变化缓慢, 这可能主要归因于在冷冻贮藏条件下, 微生物代谢活性受到显著抑制, 氨基酸脱羧反应近乎停滞。因此, 低温贮藏对抑制 BA 的产生起着重要的作用[29]。在贮藏过程中, PUT 和 CAD 具有较为明显的变化趋势, 其中, 带鱼中 PUT 和 CAD 的增长趋势基本一致,

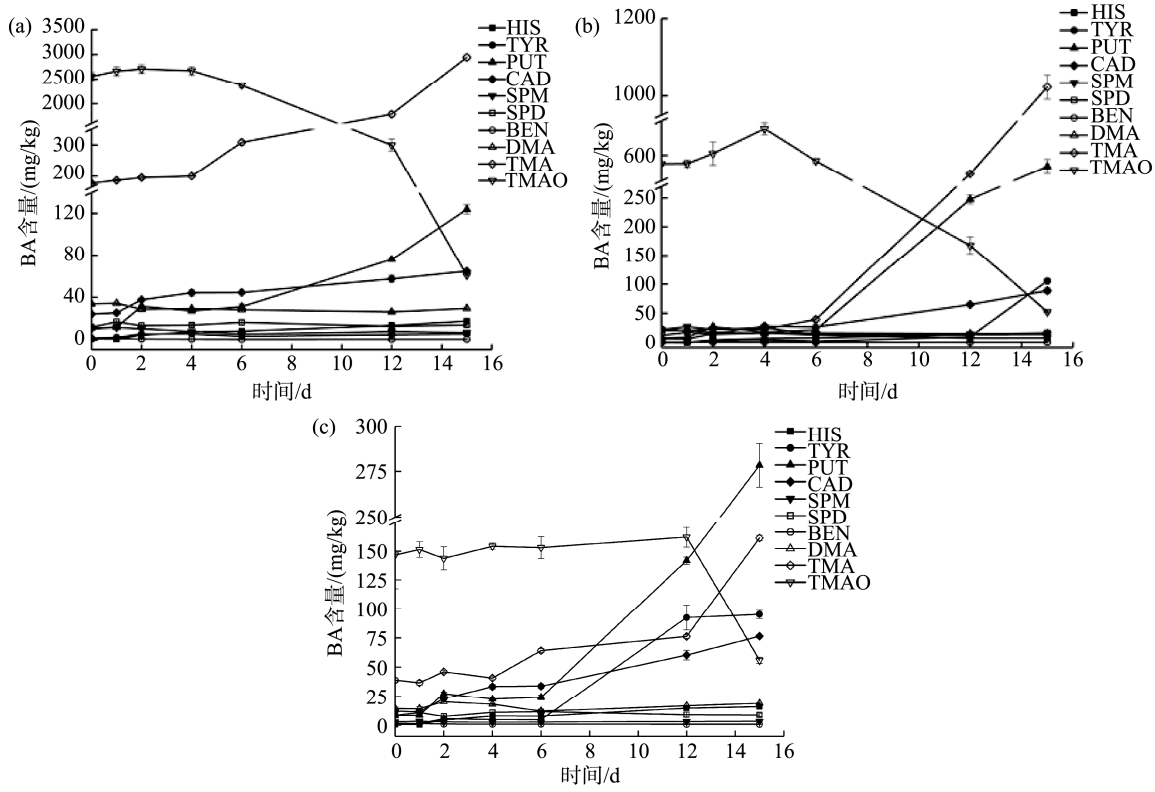


图 2　冷冻带鱼(a)、冰鲜鲈鱼(b)和冷冻虾仁(c)在 4 ℃贮藏条件下 BA 含量变化

Fig.2　Changes in BA content of frozen striped bass (a), chilled sea bass (b) and frozen shrimp (c) under storage conditions at 4 ℃

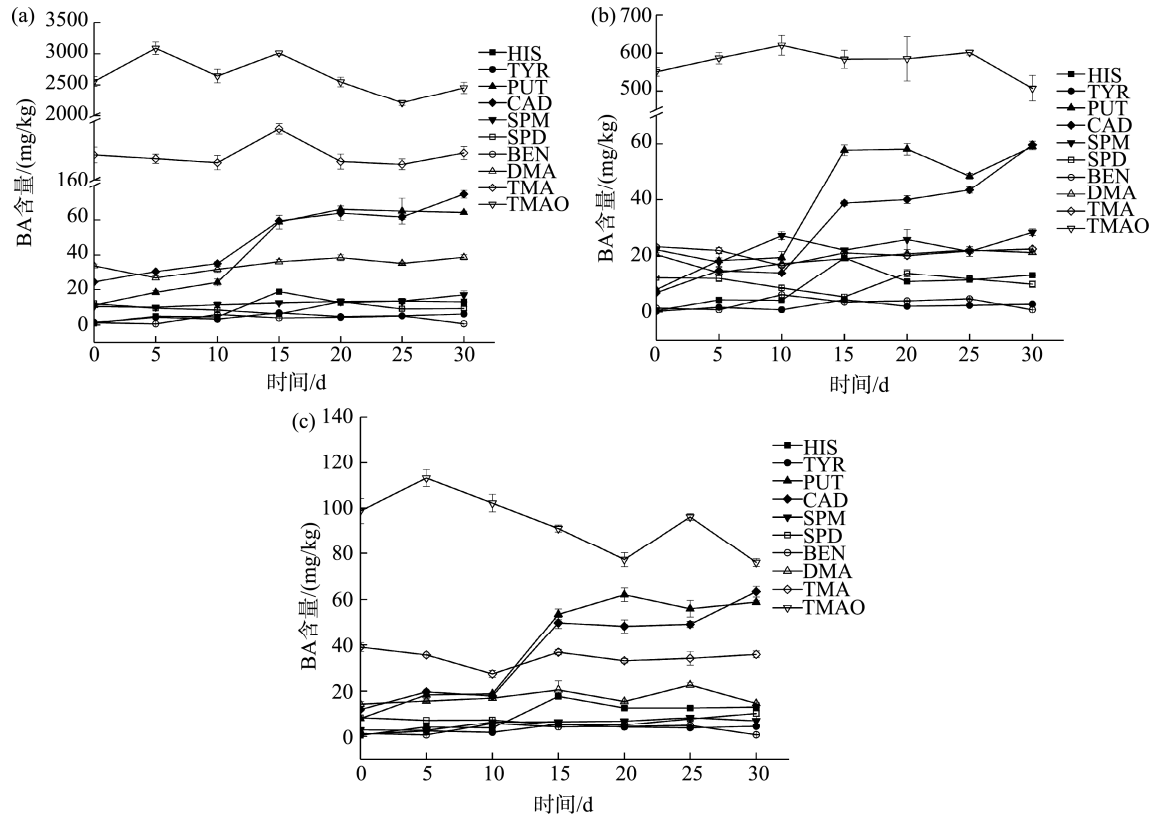


图 3　冷冻带鱼(a)、冰鲜鲈鱼(b)和冷冻虾仁(c)在–18 ℃贮藏条件下 BA 含量变化

Fig.3　Changes in BA content of frozen striped bass (a), chilled sea bass (b) and frozen shrimp (c) under storage conditions at –18 ℃

分别从 11.10 mg/kg 和 24.28 mg/kg 增长至 64.28 mg/kg 和 74.85 mg/kg, TYR 增长最慢, 至贮藏结束时含量为 6.14 mg/kg, TMA 和 TMAO 等与腥味、鲜味密切相关的 BA 在贮藏过程中含量略有浮动, 但整体变化趋势较小。鲈鱼和虾仁中 BA 的变化规律与带鱼基本相同, 同样是 PUT 和 CAD 含量有较为明显的变化, 鲈鱼中 PUT 和 CAD 的最终积累量分别为 59.04 和 59.66 mg/kg, 虾仁中 PUT 和 CAD 的最终积累量分别为 58.81 mg/kg 和 63.38 mg/kg, TYR 增长最慢, 分别为 2.67 mg/kg 和 4.51 mg/kg。冷冻水产品在贮藏期间即使毒性最大的 HIS 和 TYR 含量较低, 但 PUT 和 CAD 的累积断然不可忽视。

2.2 BA 为标志物新鲜度评价指数的定义

为克服传统单一指标在综合评价水产品新鲜度与品质方面的局限性, 本研究创新性地定义了两个集成化的指数, 旨在同步反映产品的腐败程度与鲜味物质存留情况。根据常温贮藏条件下 BA 的时间-含量动态特征, 将增长速度较快的 HIS、TYR、PUT 和 CAD, 以及主要的腥味物质 TMA[22–23], 与天然存在且含量稳定 SPD 和 SPM 的含量之比, 定义为腐败指数, 见公式(1); 将不断降解的鲜味物质 TMAO[30]与 SPD 和 SPM 的含量之比, 定义为鲜味指数, 见公式(2)。

$$\text{腐败指数}=\frac{(\text{HIS}+\text{TYR}+\text{PUT}+\text{CAD}+\text{TMA})\text{总含量}}{(\text{SPD}+\text{SPM})\text{总含量}} \quad (1)$$

$$\text{鲜味指数}=\frac{\text{TMAO含量}}{(\text{SPD}+\text{SPM})\text{总含量}} \quad (2)$$

本研究首先基于常温贮藏条件下 BA 的时间-含量动态曲线(图 1), 找到 HIS、TRY、PUT、CAD 和 TMA 总量开始加速积累和进入平台期的两个关键拐点, 以及 TMAO 含量从缓慢下降到快速耗尽的关键节点。初步将这两个拐点对应的腐败指数和鲜味指数的比值, 作为分级阈值的候选值。然后, 将计算得到的全部时间点的指数值与同步进行的感官评价结果(表 1)进行逐一比对, 最终确定能使指数评级与感官评级结果达到最高一致性的阈值。进一步根据 3 种实验样品在常温条件下 BA 的时间-含量动态, 将腐败指数和鲜味指数, 分为 3 个级别, 见表 2。

2.3 感官评价结果

在常温条件下, 对 3 种水产品的感官进行了评价, 除重点评价气味的感觉外, 还进行了色泽质地的观察, 为清晰展示同一样品随时间的连续变化, 图 4 中 0、8、16、24、32、48 h 的图片均拍摄自同一代表性平行样品。冷冻带鱼、冰鲜鲈鱼和冷冻虾仁的色泽、质地随贮藏时间的变化分别如图 4~6 所示, 3 种水产品随着放置时间的延长, 样品的色泽从本身固有的颜色逐渐发黄、发红、变得暗淡。这一变化可能与脂肪氧化、肌红蛋白变性以及微生物产生的色素有关, 在此过程中往往伴随着反映微生物活性的生物胺如 PUT 和 CAD 的积累。同时, 样品的质地从最初的紧密、有弹性, 在贮藏 24 h 后逐渐变得松软、有黏性。这种质构的变化主要是由于蛋白酶的作用、肌肉蛋白的降解以及微生物代谢对组织的破坏[31]。

表 1 冷冻带鱼、冰鲜鲈鱼、冷冻虾仁在室温条件下不同时间的指数评级和感官评级结果(*n*=3)

Table 1 Results of index ratings and sensory ratings of frozen scallops, chilled sea bass and frozen shrimps stored at ambient conditions for different periods of time (*n*=3)

品种	时间/h	腐败指数	腐败指数评级 [a]	感官评级	鲜味指数	鲜味指数评级 [b]
冷冻带鱼	0	6.79	2	2	55.90	1
	8	8.00	2	2	41.80	1
	16	10.80	3	3	29.50	1
	24	13.10	3	3	0.91	3
	32	43.20	3	3	0.86	3
	48	70.40	3	3	0.81	3
冰鲜鲈鱼	0	2.07	1	1	26.60	1
	8	2.84	1	2	25.10	1
	16	14.20	3	3	1.13	3
	24	49.80	3	3	0.83	3
	32	149.00	3	3	0.85	3
	48	173.00	3	3	0.74	3
冷冻虾仁	0	3.94	1	1	13.00	1
	8	5.08	2	2	12.80	1
	16	87.00	3	3	2.39	3
	24	120.00	3	3	1.48	3
	32	157.00	3	3	1.62	3
	48	194.00	3	3	1.56	3

注: a: 1 为保持新鲜; 2 为轻微变质; 3 为严重变质。b: 1 为存量充足; 2 为存量中等; 3 为存量不足。下同。

表 2 各级评价指数的取值范围

Table 2 Value range of evaluation indexes at various levels

腐败指数取值范围	腐败指数分级 [a]	鲜味指数取值范围	鲜味指数分级 [b]
0~5(含)	1	100~10(含)	1
5~20(含)	2	10~5(含)	2
20~∞	3	5~0	3

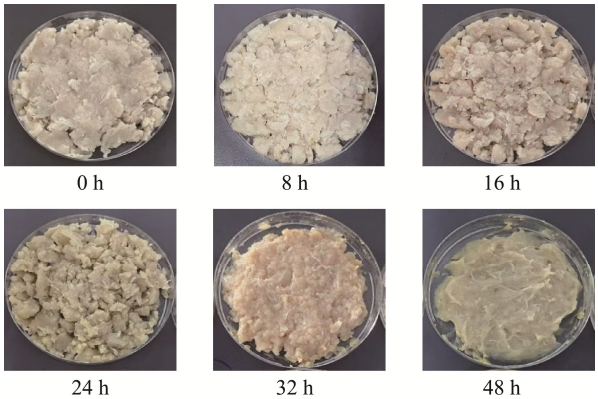


图 4 冷冻带鱼在常温条件下随贮藏时间延长的色泽、质地变化

Fig.4 Changes in color and texture of frozen striped bass with prolonged storage time under ambient conditions

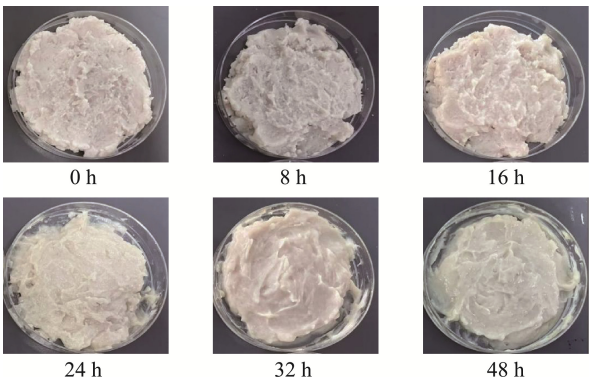


图 5　冰鲜鲈鱼在常温条件下随贮藏时间延长的色泽、质地变化

Fig.5　Changes in color and texture of chilled sea bass with prolonged storage time under ambient conditions

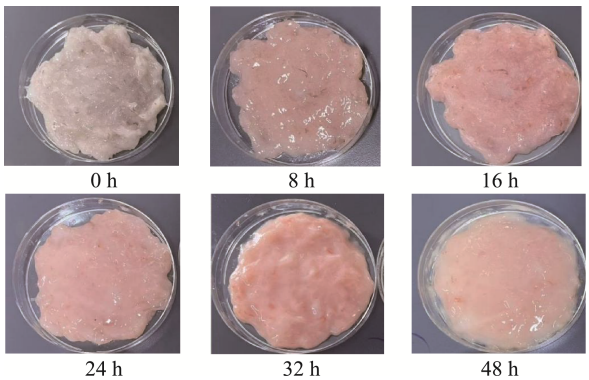


图 6　冷冻虾仁在常温条件下随贮藏时间延长的色泽、质地变化

Fig.6　Changes in color and texture of frozen shrimp with prolonged storage time under ambient conditions

常温 BA 的时间-含量动态实验条件下 3 种实验样品的腐败指数值和鲜味指数的测定值和分级值见表 1~2。

感官评价结果, 亦列于表 1, 结果显示感官评价结果与腐败指数评价结果, 基本一致, 一致程度达 94.4%(除冰鲜鲈鱼在室温储存 8 h 的结果不一致), 证明了腐败指数值分级合理性和腐败指数的新鲜度评价结果的可靠性。这一方面验证了腐败指数作为一种客观量化工具, 能够有效替代主观性较强的感官评价; 另一方面, 与仅关注单一风险物质如 HIS 或者某类腐败胺如 CAD、PUT 的传统指标相比, 腐败指数通过整合多种表征腐败不同侧面的毒性胺、腐败特征胺、腥味物质, 能够更全面、更稳定地判定产品的整体腐败阶段。同时实验提供了鲜味指数评级, 可以看出室温贮藏 16 h 内的冷冻带鱼, 8 h 内的冰鲜鲈鱼和虾仁, 鲜味物质 TMAO 保持充足, 在 24 h 的冷冻带鱼和 16 h 时的已经损失殆尽, 鲜味指数不仅为新鲜度的评价提供了鲜味物质的留存信息, 作为腐败指数的重要补充, 凸显了本方法在评价维度上的扩展—在评估安全与腐败的同时, 还能量化与消费体验直接相关的风味品质, 这是现有大多数基于单一腐败指标的评价体系所不具备的。提供有价值的数据补充。

2.4　实际样品的应用

将网购市售的 8 种冷链鱼虾产品解冻后, 立即进行检测, 并利用两个品质评价指数对产品的相关品质进行评价, 样品中 BA 的含量及分级分类结果见表 3。结果显示, 市售冷链鱼虾产品中无 HIS 超标现象, 其含量相对较低(ND~5.36 mg/kg)。应用两个品质评价指数进行分析显示, 8 种冷链鱼虾产品的新鲜度状态存在差异。其中, 有 6 种产品(青虾仁、鳕鱼、青占鱼、鱿鱼、秋刀鱼、马鲛鱼)的腐败指数评级为 1 级, 小黄花鱼和青石斑鱼的腐败指数评级为 2 级; 在鲜味指数方面, 有 5 种产品评级为 1 级, 其中, 青虾仁、鱿鱼和秋刀鱼的鲜味指数评级为 2 级。结果表明, 本研究所构建的评价指数能够有效区分市售冷链鱼虾产品的新鲜度等级, 不仅可以识别出高品质的新鲜产品, 还能筛选出新鲜度开始下降或鲜味物质有所损耗的样品。

表 3　市售冷链鱼虾产品的 BA 标志物法新鲜度评价结果

Table 3　Results of freshness evaluation of commercially available cold-chain fish and shrimp products with BAs as markers

项目		青虾仁	鳕鱼	青占鱼	小黄花鱼	鱿鱼	秋刀鱼	马鲛鱼	青石斑鱼
BA /(mg/kg)	HIS	ND	ND	0.73	5.36	0.60	0.69	0.90	0.72
	TYR	0.94	ND	0.50	3.73	ND	ND	0.72	ND
	PUT	17.71	19.59	16.37	27.34	14.79	18.21	19.01	18.64
	CAD	13.41	11.81	13.75	54.10	11.50	11.71	15.20	14.42
	TMA	13.32	17.66	40.08	92.80	11.68	31.73	25.92	150.90
	SPD	9.88	9.90	11.26	13.40	6.41	15.30	14.04	8.12
	SPM	4.46	19.74	11.03	17.02	8.10	29.29	26.19	15.68
	TMAO	69.61	478.00	407.20	468.50	73.84	238.60	396.00	292.90
腐败指数		3.16	1.66	3.20	6.03	2.66	1.40	1.53	7.76
腐败指数评级 [a]		1	1	1	2	1	1	1	2
鲜味指数		4.85	16.10	18.30	15.40	5.09	5.35	9.84	12.30
鲜味指数评级 [b]		2	1	1	1	2	2	1	1

注: ND 表示未检出。

3 结 论

本研究的核心创新在于，基于 BA 的时间-含量动态特征，定义了“腐败指数”和“鲜味指数”两个综合指标，建立了一套更为全面、客观的冷链鱼虾新鲜度评价方法。以冷冻带鱼、冰鲜鲈鱼和冷冻虾仁为例，通过观测不同温度条件下 BA 的动态变化，根据指数取值范围并结合感官评价将各指数值划分为 3 个级别，分别对应样品不同新鲜程度和不同的鲜味物质存留程度，实际应用效果良好。其中，腐败指数创新性地整合了毒性较大 HIS 和 TYR，腐败特征较明显的 PUT 含 CAD 及腥味特征较明显的 TMA 3 类关键 BA 信息，克服了传统方法仅依赖单一或少数指标的局限，提供了更可靠的腐败状态判定；鲜味指数则专门针对重要鲜味物质 TMAO 的存留进行量化，是腐败指数的重要补充。该评价方法的有效性在实验室模拟的全程腐败样品从新鲜到严重变质以及市售的、处于不同新鲜度状态的产品上均得到了验证，表明其具备对水产品新鲜度进行分级评价的实用潜力，为相关产品的新鲜度综合评价和质量检测提供了新的有效工具，同时也展示了 LC-MS/MS 同步检测多种 BA 在食品品质评价中的应用潜力。虽然本研究中感官评价遵循了标准流程且与指数结果高度吻合，但其固有的主观性仍是本验证体系的一个局限，未来的研究应着重于将“腐败指数”和“鲜味指数”与 TVB-N、总活菌数以及假单胞菌等特定腐败菌计数等更为客观的权威标准进行系统性的相关性与回归分析，进一步确定其科学性与适用性。

参考文献

[1] NIE X, ZUO Z, ZHANG R, *et al*. New advances in biological preservation technology for aquatic products [J]. NPJ Science of Food, 2025, 9(1): 15.

[2] 张钦, 冉瑞玲, 易良键, 等. 水产品食用品质特征研究进展[J]. 食品安全导刊, 2024(19): 136–139.
ZHANG Q, RAN RL, YI LJ, *et al*. Research progress on edible quality characteristics of aquatic products [J]. China Food Safety Magazine, 2024(19): 136–139.

[3] 宫薇薇. 中国冷链物流市场分析研究[J]. 中国储运, 2025(8): 91.
GONG WW. Analysis and research on China’s cold chain logistics market [J]. China Storage & Transportation, 2025(8): 91.

[4] 朱静, 秦玮玮, 刘娴, 等. “十四五”规划下水产品冷链物流体系构建与优化的研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2024(18): 69–72, 76.
ZHU J, QIN WW, LIU X, *et al*. Research on the construction and optimization of aquatic product cold chain logistics systems under the 14th five-year plan [J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2024(18): 69–72, 76.

[5] VISCIANO P. Environmental contaminants in fish products: Food safety issues and remediation strategies [J]. Foods, 2024, 13(21): 3511–3511.

[6] 李钇霏, 刘子豪, 李文璐, 等. 水产品新型保鲜技术及其对风味影响的研究进展[J]. 食品科学, 2025, 46(19): 414–423.
LI YF, LIU ZH, LI WL, et al. Research progress on novel preservation technologies for aquatic products and their effects on flavor [J]. Food Science, 2025, 46(19): 414–423.

[7] 李伟, 杨敏. 生物胺对食品质量和安全的影响[J]. 食品安全导刊, 2023(11): 32–35.
LI W, YANG M. Effects of biogenic amines on food quality and safety [J]. China Food Safety Magazine, 2023(11): 32–35.

[8] 赵前, 周进, 刘俊荣, 等. 水产品鲜活品质评价体系研究进展[J]. 大连海洋大学学报, 2021, 36(4): 706–716.
ZHAO Q, ZHOU J, LIU JR, *et al*. Research progress on quality evaluation systems for fresh aquatic products [J]. Journal of Dalian Ocean University, 2021, 36(4): 706–716.

[9] 殷泽生, 戴振庭, 周瑜, 等. 基于鲜度指示剂的水产品新鲜度快速检测方法的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(18): 329–336.
YIN ZS, DAI ZT, ZHOU Y, *et al*. Research progress on rapid detection methods for seafood freshness based on freshness indicators [J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(18): 329–336.

[10] 马聪聪, 张九凯, 卢征, 等. 水产品新鲜度检测方法研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(19): 334–342.
MA CC, ZHANG JK, LU Z, *et al*. Research progress on methods for detecting the freshness of aquatic products [J]. Food Science, 2020, 41(19): 334–342.

[11] 侯佳音, 李丙子, 邓漪恒, 等. 肉类新鲜度的快速检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 15–24.
HOU JY, LI BZ, DENG YH, *et al*. Research progress on rapid detection technologies for meat freshness [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 15–24.

[12] 周朗君, 陈钦, 李秀英. 丹磺酰氯柱前衍生-反相高效液相色谱法同时测定水产品中 9 种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(5): 24–31.
ZHOU LJ, CHEN Q, LI XY. Simultaneous determination of nine biogenic amines in aquatic products by sulfonyl chloride precolumn derivatization-reverse phase high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(5): 24–31.

[13] 朱城杰, 汪向婷, 卢安琪, 等. 食品中生物胺检测方法的研究进展[J]. 现代食品, 2025(2): 191–193.
ZHU CJ, WANG XT, LU ANQ, *et al*. Research progress on detection methods for biogenic amines in food [J]. Modern Food, 2025(2): 191–193.

[14] DABADÉ S D, 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.

[15] 闵盛, 孙群, 汪洋, 等. 高效液相色谱法测定畜禽肉中 8 种生物胺含量国家标准方法的改进[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(5): 607–611.
MIN S, SUN Q, WANG Y, et al. Improvement of the national standard method for determining eight biogenic amines in poultry and livestock meat by high-performance liquid chromatography [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 607–611.

[16] 杨姗姗, 王晓雯, 林翠苹. 水产品中生物胺的研究进展[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2021, 38(1): 65–73.
YANG SS, WANG XW, LIN CP. Research progress on biogenic amines in aquatic products [J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2021, 38(1): 65–73.

[17] 王德宝, 赵丽华, 袁倩, 等. 发酵肉制品中生物胺种类及其影响因素分析研究[J]. 食品工业, 2014, 35(8): 228–231.
WANG DB, ZHAO LH, YUAN Q, *et al*. Analysis of biogenic amine types and influencing factors in fermented meat products [J]. The Food Industry, 2014, 35(8): 228–231.

[18] 郭永辉, 郭佩华, 连雅林, 等. 超高效液相色谱紫外-柱前衍生法测定肉制品中的 9 种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 7960–7968.
GUO YH, GUO PH, LIAN YL, *et al*. Determination of nine biogenic amines in meat products by ultra-high performance liquid chromatography with uv-precolumn derivatization [J] Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(20): 7960–7968.

[19] KŘÍŽEK M, PAVLÍČEK T, VÁCHA F. Formation of selected biogenic amines in carp meat [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(9): 1088–1093.

[20] 邓英林, 陈春泉, 周小钰, 等. 2022 年海南省海水产品中生物胺的膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(09): 129–137.
DENG YL, CHEN CQ, ZHOU XY, ET AL. DIETARY RISK ASSESSMENT OF BIOGENIC AMINES IN MARINE PRODUCTS FROM HAINAN PROVINCE IN 2022[J]. JOURNAL OF FOOD SAFETY & QUALITY, 2025, 16(09): 129–137.

[21] 周凌聿, 林倩妃, 王鸿霖, 等. 水产品中生物胺的检测技术研究进展[J]. 肉类研究, 2022, 36(8): 57–65.
ZHOU LL, LIN QF, WANG HL, *et al*. Advances in detection techniques for biogenic amines in aquatic products [J]. Meat Research, 2022, 36(8): 57–65.

[22] 王静玉, 曲映红, 刘志东, 等. 不同贮藏条件下南美白对虾中生物胺的变化[J]. 食品与发酵工业, 2021,47(6): 42–48.
WANG JY, QU YH, LIU ZD, *et al*. Changes in biogenic amines in litopenaeus vannamei under different storage conditions [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(6): 42–48.

[23] 田颖, 张丽英, 陈义强, 等. 高效液相色谱法同时测定动物源性饲料中 9 种生物胺[J]. 中国畜牧杂志, 2023, 59(9): 337–342.
TIAN Y, ZHANG LY, CHEN YQ, *et al*. Simultaneous determination of nine biogenic amines in animal-derived feed by high-performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Animal Science, 2023, 59(9): 337–342.

[24] ESPOSITO G, SCIUTO S, ACUTIS LP. Quantification of *tma* in fishery products by direct sample analysis with high resolution mass spectrometry [J]. Food Control, 2018, 94: 162–166.

[25] PRABHAKAR KP, VATSA S, SRIVASTAV PP, *et al*. A comprehensive review on freshness of fish and assessment: Analytical methods and recent innovations [J]. Food Research International, 2020, 133: 109157.

[26] 吴建欣, 王宗义, 于淼, 等. 挥发性离子对反相液相色谱-串联质谱法检测冷链鱼虾中 16 种生物胺[J]. 食品科学, 2025, 46(10): 282–289.
WU JX, WANG ZY, YU M, *et al*. Detection of 16 biogenic amines in frozen fish and shrimp using volatile ion-based reverse-phase liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2025, 46(10): 282–289.

[27] 卢竹阳, 邵彪, 王琳琳, 等. 冷藏时间对大黄鱼、鲳鱼中生物胺含量变化的影响[J]. 肉类研究, 2024, 38(11): 41–46.
LU ZY, SHAO B, WANG LL, *et al*. Effect of refrigeration time on changes in biogenic amine content in large yellow croaker and black pomfret [J]. Meat Research, 2024, 38(11): 41–46.

[28] MASASHI K, TOMOKO Y, TEIZO T, *et al*. Histidine decarboxylases and their role in accumulation of histamine in tuna and dried saury [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(5): 1467–1473.

[29] MÓNICA S, ANNALAURA L, MANUEL JM, *et al*. Study of the influence of the fishing season and the storage temperature in the fishing vessel on the biogenic amine and volatile profiles in fresh yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) and dry-cured mojama [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 114,104845.

[30] GE W, YANG Q, WANG H, *et al*. Acid tolerance response of salmonella during the squid storage and its amine production capacity analysis [J]. Archives of Microbiology, 2024, 206(4): 139–139.

[31] 周婵媛. 基于生物胺的马鲛鱼新鲜度评价方法研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2019.
ZHOU CY. Research on freshness evaluation methods for horse mackerel based on biogenic amines [D]. Guangzhou: Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2019.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)