

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250430003

引用格式: 杨文婉, 张婷, 李虹霖, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中5种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(16): 254-260.

YANG WW, ZHANG T, LI HL, *et al.* Determination of 5 kinds of biogenic amines in prefabricated food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(16): 254-260. (in Chinese with English abstract).

超高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中 5种生物胺

杨文婉¹, 张婷¹, 李虹霖^{2*}, 雍莉², 邹晓莉^{3*}

(1. 绵阳市疾病预防控制中心, 绵阳 621000; 2. 四川省疾病预防控制中心, 成都 610041;
3. 四川大学华西公共卫生学院, 四川大学华西第四医院, 成都 610041)

摘要: 目的 建立超高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中生物胺含量的方法。**方法** 样品经5%三氯乙酸提取, 正己烷除脂, 阳离子交换固相萃取柱净化后上机分析。采用ACQUITY UPLC BEH Amide柱分离, pH 4.5、90 mmol 甲酸铵水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱; 采用电喷雾-正离子多重反应监测模式检测, 同位素内标法定量。**结果** 该方法的标准曲线线性良好($r \geq 0.9990$); 组胺、酪胺、色胺的检出限为0.1 mg/kg, 腐胺、尸胺的检出限为1.0 mg/kg; 平均回收率为85.7%~123.4%, 相对标准偏差值为2.89%~14.14%。201份样品中5种生物胺检出率为90.5%, 检出尸胺、组胺、腐胺、酪胺和色胺平均含量分别为2.39、3.69、17.86、9.45和0.23 mg/kg。**结论** 该方法简便快速, 灵敏准确, 适宜于预制菜中生物胺的定性定量检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 预制菜; 生物胺

Determination of 5 kinds of biogenic amines in prefabricated food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

YANG Wen-Wan¹, ZHANG Ting¹, LI Hong-Lin^{2*}, YONG Li², ZOU Xiao-Li^{3*}

(1. Mianyang Center for Disease Control and Prevention, Mianyang 621000, China; 2. Sichuan Center for Disease Control and Prevention, Chengdu 610041, China; 3. West China School of Public Health, West China Fourth Hospital, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of biogenic amines in prefabricated food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were extracted with 5% trichloroacetic acid, defatted with n-hexane, and purified using a cation exchange solid-phase extraction cartridge prior to instrumental analysis. The separation was carried out on an ACQUITY UPLC BEH Amide column with gradient elution using a mobile phase made up of pH 4.5, 90 mmol ammonium formate and acetonitrile. Detection was carried out in

收稿日期: 2025-04-30

基金项目: 成都市科技局创新技术项目(2024-YF05-00705-SN)

第一作者: 杨文婉(1991—), 女, 主管技师, 主要研究方向为食品理化检验。E-mail: mzwenwan@qq.com

*通信作者: 李虹霖(1992—), 女, 硕士, 主管技师, 主要研究方向为卫生理化检验。E-mail: 842819278@qq.com

邹晓莉(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为卫生理化检验。E-mail: zouxli_1113@163.com

electrospray ionization-positive ion multiple reaction monitoring mode, and isotope internal standard method was used for quantitation. **Results** The method demonstrated a good linear standard curve ($r \geq 0.9990$); the limits of detection of histamine, tyramine and tryptamine were 0.1 mg/kg, and the limits of detection of putrescine and cadaverine were 1.0 mg/kg; the average recoveries of the 5 kinds of target compounds ranged from 85.7% to 123.4% with relative standard deviations of 2.89%–14.14%. In 201 samples, the detection rates of 5 kinds of biogenic amines were 90.5%. Cadaverine, histamine, putrescine, tyramine and tryptamine were detected, with average content of 2.39, 3.69, 17.86, 9.45 and 0.23 mg/kg. **Conclusion** This method is rapid, simple, sensitive and accurate, and is suitable for qualitative and quantitative detection of biogenic amines in prefabricated food.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; prefabricated food; biogenic amines

0 引言

生物胺是一类具有生物活性的低分子量含氨基有机化合物, 广泛分布于食品及动植物体内。作为荷尔蒙、生物碱、核酸、蛋白质和芳香族化合物等生物活性物的合成前体物质^[1-2], 生物胺按结构可分为脂肪族胺(如腐胺、尸胺); 包含酪胺、苯乙胺的芳香族胺; 以及组胺、色胺等杂环胺^[3]。适量摄入生物胺对人体健康有益^[4], 但过量摄入则会引发头痛、血压异常、呼吸功能障碍、心律失常、呕吐等严重反应^[5-6]。肉类中天然存在精胺和亚精胺, 其他非天然生物胺主要是由相关前体氨基酸在微生物分泌的氨基酸脱羧酶作用下脱羧产生, 与肉类的腐败变质紧密相关^[7]。美国食品药品监督管理局规定人体摄入组胺和酪胺的含量不超过 50 mg/kg, 酪胺安全阈值的参考上限为 100~800 mg/kg, 欧盟规定水产品中组胺含量不得超过 100 mg/kg^[8]。

随着人们生产生活节奏加快, 预制菜作为一种新选择走上更多家庭的餐桌。预制菜中生物胺的含量问题也越来越受到关注。生物胺的检测方法有薄层层析法^[9]、离子色谱法^[10]、毛细管电泳法^[11]、气相色谱法^[12]、液相色谱法^[13-18]、生物传感器法^[19-20]、高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法^[21]、离子色谱-串联质谱法^[22]、气相色谱-质谱法^[23-24]和超高效液相色谱-串联质谱法^[25-30]。薄层层析法结果准确度、精密度、重复性较差; 离子色谱法灵敏度较低, 容易受基质干扰; 毛细管电泳法灵敏度低, 稳定性较差; 气相色谱法适合检测挥发性生物胺; 高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法灵敏度与选择性高, 但仪器成本高且方法开发复杂; 离子色谱-串联质谱法分离能力强, 不需要衍生, 受流动相限制, 色谱柱选择有限; 气相色谱-质谱法需要复杂衍生, 对实验人员要求较高。生物传感器缺乏稳定性, 成本高。现行 GB 5009.208—2016《食品安全国家标准 食品中生物胺的测定》方法为液相色谱法和分光光度法, 样品前处理过程需要衍生或显色反应后上机检测。衍生和显色反应通常存在

操作烦琐、反应条件苛刻、衍生或显色产物稳定性差、方法重现性不佳等问题。此外, 国家标准方法检测用时长、效率低。超高效液相色谱-串联质谱法分析速度快、分离度高、灵敏度高^[30]。为解决上述问题, 本研究拟建立预制菜中生物胺检测的超高效液相色谱-串联质谱法, 为快速检测和监管预制菜中生物胺含量提供技术保障和参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售预制菜: 按照《2024 年国家食品污染物和有害因素风险监测方案》要求采自成都、自贡、绵阳, 共 3 个城市的食品批发市场、超市、网店等场所, 共计 201 份预制菜样品。

腐胺、尸胺、组胺、酪胺、色胺标准溶液(纯度>98%, 北京坛墨质检科技有限公司); 腐胺-D₈、尸胺-D₄、组胺-D₄、酪胺-D₄、色胺-D₄内标溶液(纯度>96%, 天津阿尔塔科技有限公司); 甲醇、乙腈、甲酸铵、甲酸(色谱纯)、氨水、氢氧化钠(NaOH)、三氯乙酸(分析纯)(天津科密欧化学试剂有限公司); 正己烷(色谱纯, 北京百灵威科技有限公司); 无水硫酸钠(Na₂SO₄)(优级纯, 成都科隆化学品有限公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

1.2 仪器与设备

Nexare UHPLC LC-30A 超高效液相色谱仪、QTRAP 5500 三重四极杆液质联用仪(美国 Sciex 公司); ME200 万分之一分析天平(德国梅特勒公司); TGL-21M 台式高速冷冻离心机(中国卢湘仪公司); ACQUITY UPLC BEH Amide 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、Oasis MCX (60 mg/3 mL)阳离子固相萃取柱(沃特世科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

分别精密称取适量的 5 种生物胺标准品于容量瓶中, 用 0.1% 甲酸水溶解混匀并定容至 10 mL, 配制成质量浓度

为 1 mg/mL 的单一标准储备溶液。分别准确吸取上述标准储备液,用 40%甲醇(含 0.1%甲酸)逐级稀释为组胺、酪胺、色胺质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$,腐胺、尸胺质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间液。5 种内标用 0.1%甲酸水配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 内标储备液。使用时用 40%甲醇(含 0.1%甲酸)配制成组胺-D₄、色胺-D₄ 质量浓度为 0.5 $\mu\text{g/mL}$,腐胺-D₈、尸胺-D₄、酪胺-D₄ 质量浓度为 5 $\mu\text{g/mL}$ 混合内标使用液。用 40%甲醇(含 0.1%甲酸)逐级稀释为组胺-D₄、色胺-D₄ 质量浓度为 5 ng/mL,腐胺-D₈、尸胺-D₄、酪胺-D₄ 质量浓度为 50 ng/mL,腐胺、尸胺质量浓度分别为 5、10、20、50、100、200、500 ng/mL,组胺、酪胺、色胺质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 ng/mL 的标准系列。以目标组分峰面积与相应内标峰面积的比值为纵坐标(Y),以标准工作液的质量浓度为横坐标(X, ng/mL),绘制标准曲线。

流动相配制:称取甲酸铵 5.7 g,加入 900 mL 水溶解,用甲酸调节 pH 至 4.5,定容至 1000 mL。

洗脱液配制:第一次洗脱液:5%氨水甲醇溶液,取 5 mL 氨水于 100 mL 甲醇中,混匀。第二次洗脱液:pH 13 5%氨水甲醇洗脱液,用 5 mol/L NaOH 调节 5%氨水甲醇 pH 至 13。

1.3.2 样品前处理

样品低温打碎混合均匀后,准确称取 1.0 g 均质样品于 50 mL 离心管中,加入 5%三氯乙酸水溶液 20 mL,涡旋混匀提取 10 min。8000 r/min 离心 5 min(温度低于 4 $^{\circ}\text{C}$),取全部上清液,加入 5 mL 正己烷,振荡混匀 5 min,8000 r/min 离心 5 min(温度低于 4 $^{\circ}\text{C}$),去除正己烷层,下层试样液层再加入 5 mL 正己烷重复除脂一次。取下层样品溶液 0.2 mL,加入混合内标使用液 20 μL ,用 5%三氯乙酸定容至 5 mL,混匀,作为待净化液。

Oasis MCX (60 mg/3 mL)阳离子固相萃取柱依次用 3 mL 甲醇、3 mL 水活化后,加入 5 mL 待净化液,依次用 3 mL 水、3 mL 甲醇淋洗。抽干小柱后,用 2 mL 5%氨水甲醇洗脱,收集洗脱液;用 2 mL pH 13 的 5%氨水甲醇再洗脱一次,合并洗脱液。加入 4 g Na₂SO₄ 混匀除水,8000 r/min 离心 5 min,取上清液 2 mL 在微弱的氮气流下吹干,用 1 mL 40%甲醇(含 0.1%甲酸)复溶,混匀 1 min。0.22 μm 微孔滤膜过滤,上机测定。

1.3.3 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH Amide 柱(2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm); 流动相 A: pH 4.5、90 mmol 甲酸铵; 流动相 B: 乙腈; 流速: 0.4 mL/min; 进样量: 1 μL , 腐胺 5 μL ; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$ 。液相色谱梯度洗脱程序见表 1。

(2)质谱条件

离子源: 正离子电喷雾电离源(electrospray ionization

positive ion mode, ESI+); 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 离子化电压: 5500 V; 气相气: 32 psi; 温度: 500 $^{\circ}\text{C}$; 喷雾气: 50 psi; 辅助加热气: 50 psi。质谱采集参数见表 2。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Program of gradient elution

时间/min	pH 4.5、90 mmol 甲酸铵/%	乙腈/%
0.01	10	90
4.00	30	70
6.00	60	40
9.00	60	40
11.00	10	90

表 2 5 种生物胺和 5 种内标的质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters of 5 kinds of biogenic amines and their internal standards

名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	解簇电压/V	碰撞能量/eV
腐胺	89.1	72.1*/30.0	28	13.5/31
尸胺	103.0	86.1*/69.1	20	8/15
组胺	112.1	95.1*/68.0	20	10/18
酪胺	138.0	121.0*/77.0	20	10/20
色胺	161.2	144.0*/117.0	10	10/20
腐胺-D ₈	97.0	80.0	28	14.3
尸胺-D ₄	107.0	90.0	20	8
组胺-D ₄	116.0	99.0	20	10
酪胺-D ₄	142.0	125.0	20	10
色胺-D ₄	165.0	148.0	10	10

注: *为定量离子。

1.4 数据处理

SIEX OS 软件处理生物胺的检测结果,使用 Excel 2016 对实验数据进行整理和统计分析,使用 Origin 8.0 软件生成谱图。

2 结果与分析

2.1 质谱条件的优化

将质量浓度为 50 ng/mL 的生物胺和生物胺内标标准溶液以针泵直接进样分别进行正负离子模式下的一级全扫描,通过对比正负离子模式下的母离子响应,确定实验在 ESI+下进行。对选定的母离子加碰撞能量击碎,同时进行子离子扫描,取离子丰度相对较强的一对碎片离子作为定量离子,次强的一对碎片离子作为定性离子,最后在 MRM 模式下分别对锥孔电压、碰撞能量进行优化。优化后的质谱条件见表 2,5 种生物胺标准图谱见图 1。

2.2 色谱柱的选择

根据参考文献[25-30], 本研究考察了 4 种色谱柱: WATERS ACQUITY UPLC BEH Amide 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、WATERS ACQUITY UPLC HSS T3 液相色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)、WATERS ACQUITY UPLC C₁₈ 柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、WATERS XBridge HILIC 色谱柱(2.1 mm×150 mm, 3.5 μm)。结果表明, 使用 WATERS ACQUITY UPLC BEH Amide 柱时, 5 种生物胺及其内标分离度高, 响应好且峰形尖锐对称, 见图 2。故选用 WATERS ACQUITY UPLC BEH Amide 柱作为分析柱。

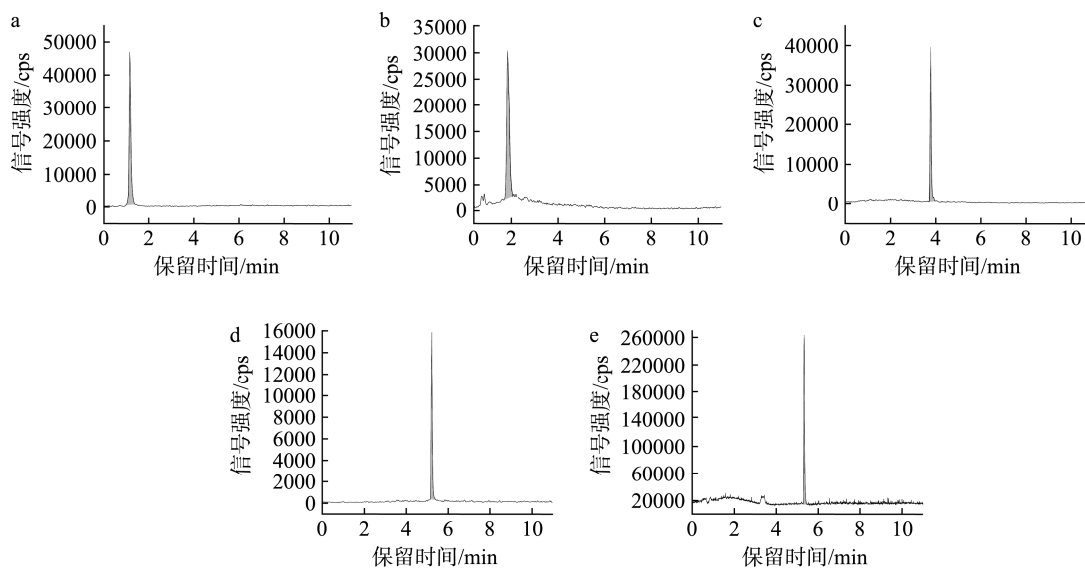
2.3 流动相的选择

分别考察了乙腈-甲酸铵水溶液、甲酸乙腈-甲酸水溶液、乙酸乙腈-乙酸铵水溶液 3 种流动相体系, 组胺、色胺、

酪胺能进行良好分离, 但腐胺、尸胺的分离受酸度影响较大, 调节流动相 pH 可改善待测物峰形。当使用甲酸乙腈-甲酸水溶液、乙酸乙腈-乙酸铵水溶液体系时, 腐胺和尸胺的响应不高, 且峰形不对称出现肩峰。最终选择峰形和分离度较好的乙腈-90 mmol/L 甲酸铵(pH 4.5)溶液作为流动相体系。

2.4 线性范围、检出限和定量限

本研究使用 3 倍($S/N=3$)和 10 倍($S/N=10$)信噪比分别计算方法的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)。由表 3 可知, 腐胺、尸胺的 LODs 为 1.0 mg/kg, LOQs 为 3.0 mg/kg; 组胺、酪胺和色胺的 LODs 为 0.1 mg/kg, LOQs 为 0.3 mg/kg; 5 种生物胺的标准曲线的相关系数均大于等于 0.9990, 体现出较好的相关性。



注: a. 色胺保留时间 1.14 min; b. 酪胺保留时间 1.82 min; c. 组胺保留时间 3.77 min; d. 尸胺保留时间 5.22 min; e. 腐胺保留时间 5.32 min。

图 1 5 种生物胺标准图谱

Fig.1 Standard chromatograms of 5 kinds of biogenic amines

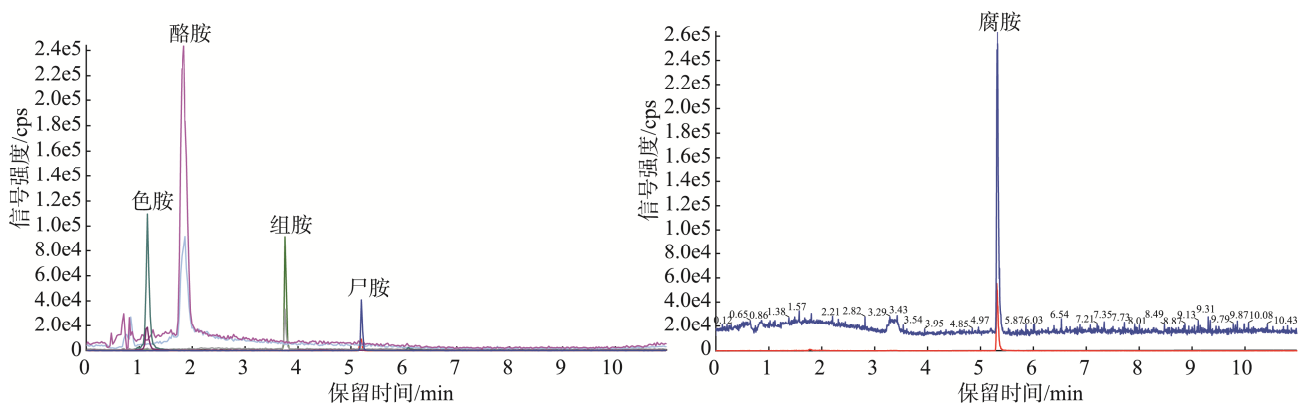


图 2 5 种生物胺及其内标离子流图

Fig.2 Extracted ion chromatograms of 5 kinds of biogenic amines and their internal standards

表 3 生物胺的线性方程、LODs 和 LOQs

生物胺	线性范围 (ng/mL)	线性方程	相关 系数(<i>r</i>)	LODs (mg/kg)	LOQs (mg/kg)
腐胺	5~500	$Y=0.00928X+0.0648$	0.9997	1.0	3.0
尸胺	5~500	$Y=0.0172X-0.0168$	0.9990	1.0	3.0
组胺	0.5~50.0	$Y=0.149X+0.0537$	0.9992	0.1	0.3
酪胺	0.5~50.0	$Y=0.0117X-0.000787$	0.9996	0.1	0.3
色胺	0.5~50.0	$Y=0.261X-0.0307$	0.9994	0.1	0.3

2.5 准确度与精密度

取预制菜样品,在优化后的实验条件下,分别添加 3 个浓度水平的 5 种生物胺混合标准溶液,按 1.3.2 方法平行处理样品,在 1.3.3 仪器工作条件下上机测定,每个加标浓度平行测定 6 次,计算平均加标回收率和相对标准偏差,结果见表 4。5 种生物胺的加标回收率为 85.7%~123.4%,测定结果的相对标准偏差为 2.89%~14.14%,表明该方法准确度和精密度均较好,满足预制菜复杂基质的检测要求。

表 4 生物胺的回收率与相对标准偏差($n=6$)

化合物	本底值 (mg/kg)	加标量 (ng/mL)	平均值 (ng/mL)	回收率 /%	相对标准 偏差/%
腐胺	nd	50	58.42	116.8	4.89
		100	117.76	117.8	5.15
		200	217.82	108.9	6.77
尸胺	nd	50	46.87	93.7	14.14
		100	109.98	109.9	13.24
		200	171.52	85.7	12.33
组胺	nd	5	6.17	123.4	6.64
		10	10.33	103.3	3.32
		20	20.29	101.4	5.05
酪胺	nd	5	5.22	104.4	6.31
		10	10.58	105.8	3.31
		20	20.79	103.9	5.05
色胺	nd	5	4.57	91.4	2.89
		10	9.38	93.8	4.95
		20	18.90	94.5	7.03

注: nd 表示小于 LOD。

2.6 预制菜中生物胺的检测

本次检测中,201 份样品中 5 种生物胺检出率为 90.5%,5 种生物胺的平均值范围在 0.23~17.86 mg/kg。

本次检测的 201 份预制菜中,尸胺检出 22 份,检出率为 10.9%,含量范围 nd~143.14 mg/kg (nd, 即 not detect, 表示小于 LOD, 在参与计算时按 1/2 LOD 计算), 平均含量为 2.39 mg/kg, 见图 3。按照主要肉种类不同,将预制菜分为畜肉类、禽肉类和水产动物类。139 份畜肉类中有 10 份检出尸胺,检出率 7.2%,平均含量为 1.83 mg/kg。43 份禽肉类中有 10 份检测出尸胺,检出率为 23.2%,平均含量为 4.35 mg/kg。19 份水产动物类中有 2 份检出尸胺,检出率为 10.5%,平均含量为 1.73 mg/kg。

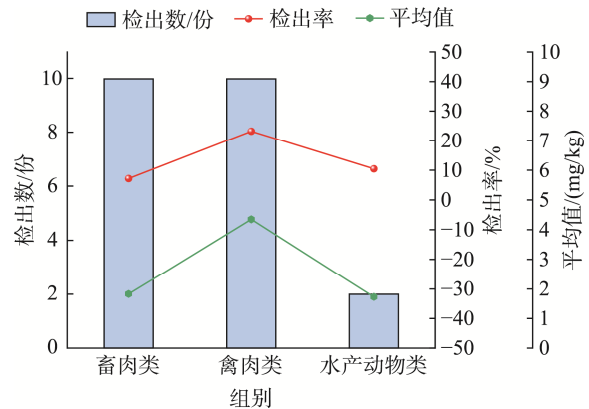


图 3 201 份预制菜中尸胺检测结果

Fig.3 Test results for cadaverine in 201 prefabricated food

检测的 201 份预制菜中,161 份样品检出组胺,检出率为 80.1%,浓度范围 nd~93.22 mg/kg,平均含量为 3.69 mg/kg,见图 4。其中畜肉类 139 份中有 108 份检出组胺,检出率为 77.7%;43 份禽肉类中有 38 份检出组胺,检出率为 88.4%;19 份水产动物类中有 15 份检出组胺,检出率为 78.9%。畜肉类检出含量范围 nd~51.65 mg/kg,平均值为 3.46 mg/kg。禽肉类检出含量范围 nd~93.22 mg/kg,平均值为 4.53 mg/kg。水产动物类检出含量范围 nd~26.69 mg/kg,平均值为 3.52 mg/kg。

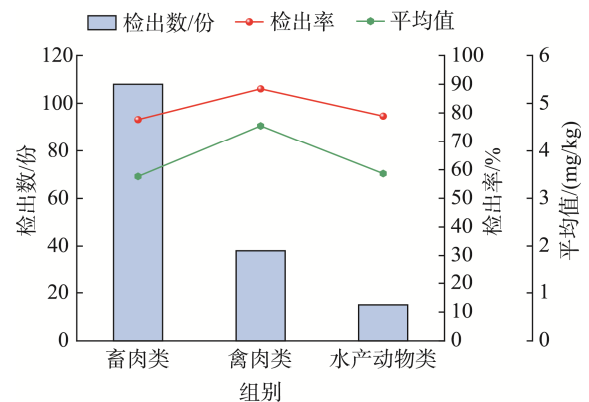


图 4 201 份预制菜中组胺检测结果

Fig.4 Test results for histamine in 201 prefabricated food

在 201 份预制菜中,检出酪胺 166 份,检出率为 82.6%,浓度范围 nd~422.92 mg/kg,平均含量为 9.45 mg/kg,见图 5。其中 110 份畜肉类检出酪胺,检出率为 79.1%,检出含量范围 nd~117.46 mg/kg,平均含量为 6.73 mg/kg。37 份禽肉类检出酪胺,检出率为 86.0%,检出含量范围 nd~422.92 mg/kg,平均值为 19.71 mg/kg。19 份水产动物类检出酪胺,检出率为 100%,检出含量范围 0.18~33.78 mg/kg,平均值为 6.13 mg/kg。

在 201 份预制菜中,检出色胺 34 份,检出率为 16.9%,浓度范围 nd~14.67 mg/kg,平均含量为 0.23 mg/kg,见图 6。其中 23 份畜肉类检出色胺,检出率为 16.5%,检出含量范围 nd~14.67 mg/kg,平均含量为 0.24 mg/kg。7 份禽肉类

检出色胺, 检出率为 16.3%, 检出含量范围 $nd\sim 2.05$ mg/kg, 平均含量为 0.21 mg/kg。4 份水产动物类检出色胺, 检出率为 21.0%, 检出含量范围 $nd\sim 1.69$ mg/kg, 平均含量为 0.21 mg/kg。

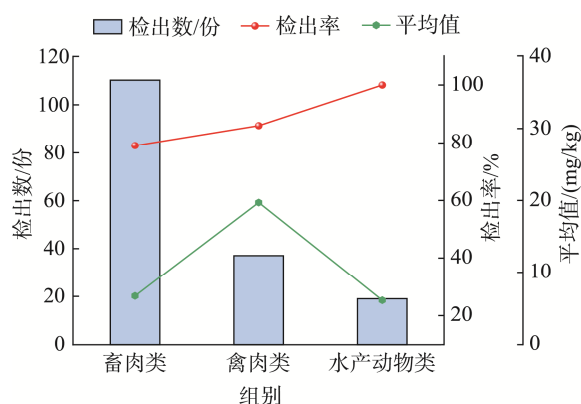


图 5 201 份预制菜中酪胺检测结果
Fig.5 Test results for tyramine in 201 prefabricated food

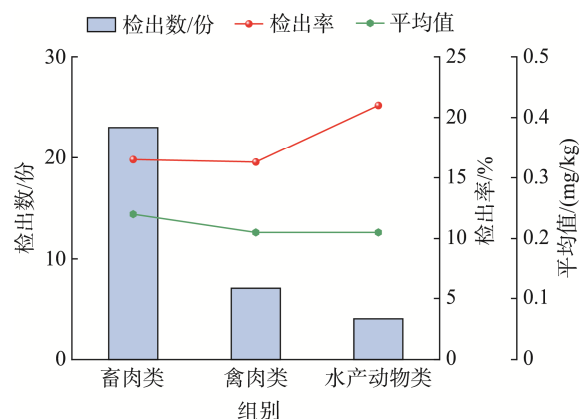


图 6 201 份预制菜中色胺检测结果
Fig.6 Test results for tryptamine in 201 prefabricated food

在 201 份预制菜中, 检出腐胺 93 份, 检出率为 46.3%, 浓度范围 $nd\sim 226.18$ mg/kg, 平均含量为 17.86 mg/kg, 见图 7。其中 55 份畜肉类检出腐胺, 检出率为 39.6%, 检出含量范围 $nd\sim 226.18$ mg/kg, 平均含量为 14.38 mg/kg。23 份禽肉类检出腐胺, 检出率为 53.5%, 检出含量范围 $nd\sim 177.00$ mg/kg, 平均含量为 22.23 mg/kg。15 份水产动物类检出腐胺, 检出率为 78.9%, 检出含量范围 $nd\sim 183.54$ mg/kg, 平均含量为 33.50 mg/kg。

目前对于食品中生物胺的研究多集中于发酵食品和水产品, 对预制菜中生物胺的研究较少。对于各类预制菜中生物胺检出率的不同可考虑原料肉、生产工艺以及保存条件如温度、保存时间和 pH 等影响因素。现有 GB 10136—2015《食品安全国家标准 动物性水产制品》中盐渍鱼(高组胺鱼类)和盐渍鱼(不含高组胺鱼类)有组胺 40 mg/100 g、20 mg/100 g 的限值。本研究初步筛查了预制菜中的生物胺含量, 为制定限量标准提供了基础数据。

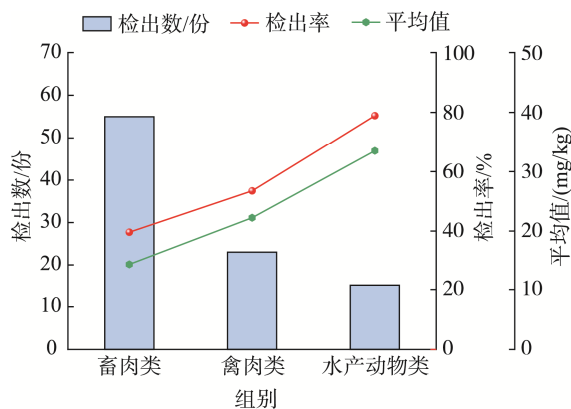


图 7 201 份预制菜中腐胺检测结果
Fig.7 Test results for putrescine in 201 prefabricated food

3 讨论与结论

现行 GB 5009.208—2016 检测预制菜中生物胺, 前处理需要丹磺酰氯衍生或偶氮显色。衍生条件要求严格, 衍生产物不稳定, 方法重现性较差。前处理过程操作步骤烦琐、耗费时间长, 液相色谱法上机需要 37 min, 检测时间较长。本研究建立了超高效液相色谱-串联质谱法测定预制菜中生物胺的检测方法, 样品不需衍生化处理, 前处理简单快捷, 分析时间短, 11 min 完成一次检测, 提高了大批量样品检测前处理的效率。本方法采用内标法, 抗基质干扰能力强, 适用基质复杂的预制菜的检测。本次检测中, 201 份样品中 5 种生物胺检出率为 90.5%, 5 种生物胺的平均值范围在 0.23~17.86 mg/kg, 均低于国家标准方法 LOD。本方法组胺、酪胺、色胺的 LODs 为 0.1 mg/kg, 腐胺、尸胺的 LODs 为 1.0 mg/kg, 均能满足检测要求。为完善预制菜质量监测标准以及相关企业和监管部门开展科学有效的监控工作, 建立准确可靠的检测方法, 提供了一定的技术支持。

参考文献

- [1] 郑欧阳, 孙钦秀, 刘书成, 等. 香辛料提取物复配对风干肠品质和生物胺的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(8): 90-95.
ZHENG OUY, SUN QX, LIU SC, *et al.* The effect of spice extracts on the quality and biogenic amines of dry sausage [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(8): 90-95.
- [2] 车明秀, 王琳, 董新玲, 等. 肉制品中生物胺形成与控制研究进展[J]. 肉类研究, 2022, 36(8): 66-70.
CHE MX, WANG L, DONG XL, *et al.* Progress in research on formation and control of biogenic amines in meat products [J]. Meat Research, 2022, 36(8): 66-70.
- [3] LIU YN, HE YQ, LI H, *et al.* Biogenic amines detection in meat and meat products: The mechanisms, applications, and future trends [J]. Journal of Future Foods, 2024, 4(1): 21-36.
- [4] HOSSEIN A, SEVINC K, ALI E, *et al.* Latest trends for biogenic amines detection in foods: Enzymatic biosensors and nanozymes applications [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 112: 75-87.
- [5] 吴玉杰, 汪倩, 蔡翔宇, 等. 药食同源植物中生物胺检测方法研究进展[J]. 分析仪器, 2022(2): 1-8.
WU YJ, WANG Q, CAI XY, *et al.* Progress in research on detection methods of biogenic amines in medicine and edible dual purposes plants [J]. Analytical Instrumentation, 2022(2): 1-8.

- [6] 张立飞, 孙明浩, 华成黎, 等. 发酵食品中生物胺的形成、检测及其防控策略的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(3): 329-339.
ZHANG LF, SUN MH, HUA CL, *et al.* Research progress on the production, detection and prevention of biogenic amine in fermented food [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(3): 329-339.
- [7] 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 Edition), 2021, 38(1): 65-73.
- [8] 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 of biogenic amines in white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) at different storage conditions [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(6): 42-48.
- [9] DERGAL NB, DOUNY C, GUSTIN P, *et al.* Monitoring of biogenic amines in tilapia flesh (*Oreochromis niloticus*) by a simple and rapid high-performance thin-layer chromatography method [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2023, 32(1): 23-37.
- [10] 傅展羽. 柱后衍生阳离子交换色谱法测定水产品中7种生物胺含量[J]. 食品工业, 2024, 45(11): 289-292.
FU ZY. Determination of 7 kinds of biogenic amines in aquatic products by post-column derivatization cation-exchange chromatography [J]. The Food Industry, 2024, 45(11): 289-292.
- [11] APINYA O, PATTAMAPORN H, SITTISAK P, *et al.* Silica nanolayer coated capillary by hydrothermal sol-gel process for amines separation and detection of tyramine in food products [J]. Scientific Reports, 2022, 12(1): 7460.
- [12] 杨静, 王琨, 周元. 气相色谱-电子捕获检测器分析葡萄酒中的8种生物胺[J]. 中国酿造, 2023, 42(2): 228-234.
YANG J, WANG K, ZHOU Y. Analysis of 8 kinds of biogenic amines in wine by gas chromatography-electron capture detector method [J]. China Brewing, 2023, 42(2): 228-234.
- [13] 柯红梅, 李春雨, 王杨, 等. 高效液相色谱法测定淡豆豉中10种生物胺含量[J]. 安徽医药, 2025, 29(2): 268-274.
KE HM, LI CY, WANG Y, *et al.* Determination of ten kinds of biogenic amines in sojæ semen praeparatum by HPLC [J]. Anhui Medical and Pharmaceutical Journal, 2025, 29(2): 268-274.
- [14] 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 determination of 8 biogenic amines in livestock and poultry meat by HPLC [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 607-611.
- [15] 张慧, 王瑾, 唐纱丽, 等. 超声波辅助提取高效液相色谱法分析干酪中9种生物胺[J]. 浙江科技学院学报, 2023, 35(6): 534-541.
ZHANG H, WANG J, TANG SL, *et al.* Ultrasonic assisted extraction coupled high performance liquid chromatography for analysis of 9 kinds of biogenic amines in cheese [J]. Journal of Zhejiang University of Science and Technology, 2023, 35(6): 534-541.
- [16] 李宏, 史巧, 王馨蕊, 等. 柱前荧光衍生-离子液体微萃取-高效液相色谱法测定发酵食品中生物胺[J]. 分析科学学报, 2022, 38(6): 751-756.
LI H, SHI Q, WANG XR, *et al.* Determination of biogenic amines in fermented foods by pre-column fluorescence derivatization high performance liquid chromatography combined with ionic liquid microextraction [J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(6): 751-756.
- [17] 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 9 kinds of biogenic amines in aquatic products by dansyl chloride precolumn derivatization-reverse phase high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(5): 24-31.
- [18] 董孝元, 冯小进, 李斯琳, 等. 高效液相色谱法测定白酒中6种生物胺的含量[J]. 酿酒, 2023, 50(3): 106-109.
DONG XY, FENG XJ, LI SL, *et al.* Determination of six biogenic amines in light flavor and Luzhou flavor Baijiu by high performance liquid chromatography [J]. Liquor Making, 2023, 50(3): 106-109.
- [19] NEELAM V, VINITA H, ANJUM G, *et al.* Enzymatic biosensors for the quantification of biogenic amines: A literature update [J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2020, 40(1): 1-14.
- [20] HELENA V, COELHO LCC, ANA M, *et al.* Biosensors for biogenic amines: A review [J]. Biosensors, 2021, 11(3): 82.
- [21] 蔡琼, 余文琴, 李小琴, 等. 高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法同时测定液态发酵食品中14种生物胺及其代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(4): 87-97.
CAI Q, YU WQ, LI XQ, *et al.* Simultaneous determination of 14 kinds of biogenic amines and their metabolites in liquid fermented food by high performance liquid chromatography-triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(4): 87-97.
- [22] ZHU ZY, SONG XY, JIANG YZ, *et al.* Determination of biogenic amines in wine from chinese markets using ion chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2023, 12(11): 2262.
- [23] CHEN MF, LAN HZ, PAN DD, *et al.* Hydrophobic mesoporous silica-coated solid-phase microextraction arrow system for the determination of six biogenic amines in pork and fish [J]. Foods, 2023, 12(3): 578.
- [24] 张鹏玲, 李志月. 基于3D-COF的SPME纤维的制备并应用于苯乙胺和酪胺的检测[J]. 广东化工, 2022, 49(6): 185-187.
ZHANG PL, LI ZY. Preparation of a 3D-COF coated SPME fiber and application in the detection of tyramine and phenylethylamine [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(6): 185-187.
- [25] 张颖, 张蕴, 赵永纲. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定红酒中14种生物胺及其代谢产物[J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(9): 1025-1029.
ZHANG Y, ZHANG Y, ZHAO YG. Detection of 14 biogenic amines and their metabolites in red wine by dispersive solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2022, 32(9): 1025-1029.
- [26] 李丽萍, 范赛, 张楠, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定红酒中4种生物胺含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4883-4888.
LI LP, FAN S, ZHANG N, *et al.* Determination of 4 kinds of biogenic amines in wine by QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(12): 4883-4888.
- [27] 陈召桂, 郑国建, 朱玲琳. 液相色谱-串联质谱法测定腐乳中的生物胺[J]. 中国酿造, 2020, 39(12): 160-163.
CHEN ZG, ZHENG GJ, ZHU LL. Determination of biogenic amine in sufu by LC-MS/MS [J]. China Brewing, 2020, 39(12): 160-163.
- [28] 邢雪, 盛新颖, 郝玉玲, 等. 液相色谱-串联质谱法测定酿造酱油中12种生物胺[J]. 食品安全导刊, 2023(17): 80-85.
XING X, SHENG XY, HAO YL, *et al.* Determination of 12 biogenic amine in fermented soy sauce by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. China Food Safety Magazine, 2023(17): 80-85.
- [29] AHANGATI H, TAVASSOLI M, KHEZERLOU A, *et al.* A review on the determination of biogenic amines in fresh and processed fish products using HPLC, LC-MS/MS and other chromatographic methods [J]. Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening, 2023, 25(15): 2598-2606.
- [30] 高何刚, 林益炜, 高源, 等. 非衍生化-PriME净化的超高效液相色谱-串联质谱法检测黄酒9种生物胺[J]. 预防医学, 2024, 36(1): 86-88, 90.
GAO HG, LIN YW, GAO Y, *et al.* Determination of 9 biogenic amines in yellow rice wine by non-derivatization-PriME-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. China Preventive Medicine Journal, 2024, 36(1): 86-88, 90.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)