DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251107003
引用格式: 刘娜, 谢秀兰, 杨悠悠, 等. 畜禽肉类食品中生物胺含量测定方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(8): 279–286.
LIU N, XIE XL, YANG YY, *et al*. Research progress in detection methods of biogenic amines in livestock and poultry meat products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(8): 279–286. (in Chinese with English abstract).

畜禽肉类食品中生物胺含量测定方法的研究进展

刘 娜*, 谢秀兰, 杨悠悠, 孟庆石

(中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 北京 100193)

摘 要: 近年来, 人们对畜禽肉类及其制品的需求量逐年攀升, 而随着生物胺中毒事件的不断发生, 畜禽肉类食品中生物胺的安全问题也备受关注, 因此生物胺的含量测定方法显得尤其重要。生物胺是由微生物脱羧酶作用于游离氨基酸产生的一类抗营养氮化合物, 它们在肉类及其制品中很常见, 目前国家还尚未制定畜禽肉类及其制品中生物胺的含量限定。本文主要从样品前处理过程和不同仪器测定方法上对生物胺在畜禽肉类食品中的含量测定进行归纳, 探讨了各类样品前处理技术与国家标准、行业标准中相关方法的优劣, 汇总了目前检测生物胺常用的仪器方法, 以期为畜禽肉类食品中生物胺的定量分析提供技术支持, 为控制畜禽制品中生物胺超标问题提供理论基础。

关键词: 生物胺; 畜禽肉类食品; 样品前处理技术; 检测方法

Research progress in detection methods of biogenic amines in livestock and poultry meat products

LIU Na*, XIE Xiu-Lan, YANG You-You, MENG Qing-Shi

(*Institute of Animal Science*, *Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Beijing* 100193, *China*)

ABSTRACT: In recent years, the demand for livestock and poultry meat and their products has been increasing year by year. However, biogenic amines poisoning incidents keep occurring, so the food safety problems caused by biogenic amines of livestock and poultry meat products have attracted social attention. Therefore, the method for determining the content of biogenic amines is particularly important. Biogenic amines are a class of anti-nutritional nitrogen compounds produced by the action of microbial decarboxylases on free amino acids. They are very common in meat and meat products. At present, the state has not yet set limits on the content of biogenic amines in livestock and poultry meat and their products. This review described the sample pretreatment techniques and instrumental methods of biogenic amines in livestock and poultry meat products and discussed the advantages and disadvantages of various sample pretreatment techniques compared with the relevant methods in national and industry standards, compiled the commonly used instrumental methods for detecting biogenic amines at present, with the aim of providing new technical support for the determination of biogenic amines in livestock and poultry meat products. It provides a theoretical basis for controlling the excessive biogenic amines in livestock and poultry products.

KEY WORDS: biogenic amines; livestock and poultry meat products; sample pretreatment techniques; detection methods

收稿日期: 2025-11-07

第一作者/*通信作者: 刘娜(1988—), 女, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为农产品质量安全检测。E-mail: liuna@caas.cn

0 引 言

随着生活水平的提高，人们对饮食的要求也逐渐提升，畜禽肉类及其制品已成为人们每日饮食的必需品。生物胺是一类具有生物活性的低分子质量、极性或半极性的含氮有机化合物[1]。这些化合物通常是由蛋白质或游离氨基酸在微生物的氨基酸脱羧作用或醛和酮的氨基化作用、转氨作用等生化反应中产生[2]。生物胺广泛存在于肉类食品中，其含量主要由原料肉、生产工艺和贮藏条件等决定[1]。在猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉等新鲜原料肉中精胺和亚精胺是天然存在的生物胺类物质，且含量较高[3]。一些加工的肉类制品，如腊肠、火腿、香肠等，在加工和贮存过程中可能产生酪胺。研究学者在土耳其发酵香肠中检测到酪胺含量为56.26~273.91 mg/kg[4]，在四川自然发酵香肠中酪胺含量为0.00~277.26 mg/kg[5]。这些食品通常含有较高水平的生物胺，尤其是经过长时间的发酵和陈化。适量的生物胺在体内可具有调节人体新陈代谢的功能，如参与免疫炎症反应，调节血压血糖等[6]。但摄入过量则会损害人体神经系统及心血管系统，产生诸多不良反应[7]，如导致呼吸困难、血压升高、呕吐和头痛等中毒反应[8]。此外，食品中的生物胺还能与亚硝酸盐反应，转化为具有致癌性的亚硝胺[9]。因此，控制食品中生物胺的含量对于确保食品质量和安全至关重要。

很多国家对食品中某些生物胺的含量进行了明确的限量，美国食品药品监督管理局规定酪胺在食品中的限量不超过 100 mg/kg，规定鱼类及其制品中组胺的限量标准为 50 mg/kg[10]，欧盟委员会法规(European Community, EC) No 2073/2005 中规定对一般鱼类产品中组胺含量不得超过 100 mg/kg，欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)在 2011 年发布的风险评估报告中提出发酵肉制品中酪胺含量不得超过 200 mg/kg[11]，而我国卫生部只对鱼类及其制品中组胺含量进行了限制。2015 年国家发布 GB 2733—2015《鲜、冻动物性水产品卫生标准》中规定高鱼中组胺为 40 mg/100 g，其他海水鱼类为 20 mg/100 g。中国目前还未在畜禽肉类及其制品中制定生物胺的限量规定，只有上海市地方标准 DB 31/2004—2012《食品安全地方标准 发酵肉制品》中规定发酵肉制品中组胺限量为 100 mg/kg。因此，生物胺在畜禽肉类食品中亟需制定相关检测方法并制定相关限量标准，以保障饮食安全。在生物胺的测定方法中，文献大多报道其在鱼类食品及酒类食品中居多，对于总结其在肉类制品中的检测方法鲜见。本文综述和分析了目前畜禽肉类食品中常用的检测生物胺含量的方法，对比各方法的优缺点，为未来食品安全检测提供理论支撑。

1 生物胺的分类

生物胺可以看作是氨分子上的氢被不同的基团取代，因此按照结构可以分成 3 类，分别是脂肪族包括腐胺、尸胺、精胺、亚精胺等；芳香族包括酪胺、苯乙胺、章鱼胺等；杂环族包括组胺、色胺等[12]。根据其构成来分类，组胺、酪胺、苯乙胺等被列为单胺；胍丁胺、尸胺、腐胺及亚精胺等被列为多胺[3]。按照其来源分类，可以分为内源性生物胺和外源性生物胺，内源性主要是指在不同组织中合成产生并通过血液系统传递的神经递质，它们具有生长调节、神经传递、炎症介质等生理功能，儿茶酚胺类(多巴胺、去甲肾上腺素、肾上腺素)，吲哚胺类(5-羟色胺、褪黑素)和组胺类[1]；外源性生物胺是经常在食品原料和加工品中检测到的抗营养因子，通常是不同氨基酸在不同氨基酸脱羧酶的作用下脱去 α-羧基形成的胺类化合物，例如：组氨酸脱羧形成组胺，色氨酸脱羧形成色胺，酪氨酸脱羧形成酪胺，赖氨酸脱羧形成尸胺。

2 生物胺的前处理方法

肉类产品由于基质较为复杂，产品加工工艺多样，且含有大量脂肪、蛋白质等杂质，因此样品的前处理方法各有不同。

2.1 样品制备

肉类样品一般搅碎后充分匀浆，混合均匀。装入密闭容器内，–20 °C 保存待测。

2.2 提 取

生物胺测定中常用的提取试剂为三氯乙酸、高氯酸溶液或乙腈溶液。因为生物胺主要存在于富含蛋白质的食品(如肉类、鱼类、发酵制品)中。而三氯乙酸和高氯酸都是强酸和高效的蛋白沉淀剂。它们能迅速使样品中的蛋白质变性、凝固并沉淀下来[13]。通过后续的离心或过滤，可以得到几乎不含蛋白质的澄清上清液，这极大减少了色谱分析时对仪器柱子和检测器的干扰与污染。同时生物胺(如组胺、酪胺、尸胺等)在酸性条件下(通常 pH<2.0)最为稳定，且多以阳离子形式存在。使用强酸溶液提取，能确保所有目标生物胺在提取过程中被有效地从样品基质中释放出来，并以稳定的离子形式溶解在提取液中，防止其在处理过程中发生降解或损失。GB 5009.208—2016《食品中生物胺的测定》和 NY/T 4438—2023《畜禽肉中 9 种生物胺的测定 液相色谱-串联质谱法》中均用 5%三氯乙酸溶液提取。对于中式香肠、各地腊肉及宣威火腿食品中生物胺的提取，还可以用 0.4 mol/L 高氯酸溶液 2 次提取[14–17]。对西式香肠中 9 种生物胺进行超声提取测定其含量时也用到了 50%三氯乙酸和 1 mol/L 高氯酸混合溶液[18]。闵盛等[19]在测定畜禽肉中生物胺时，改进了国家标准的前处理方法。通过一次性加入三氯乙酸并结合涡旋与超声提取，简化了操作，缩短了时间；同时引入正己烷同步脱脂，直接获得澄清液，避免了单独除脂的步骤。该方法提升了提取效率与检测便

捷性, 为同类食品检测提供了实用化的优化思路。高氯酸属于易制爆试剂, 购买时需要备案, 不能轻易购买。三氯乙酸作为提取剂比较方便购买。此外为了满足液相色谱串联质谱仪器测定分析, 其前处理过程中提取试剂也常选用乙腈溶液。

2.3　萃取及净化方式

2.3.1　液液萃取

液液萃取法是一种传统的样品前处理方法, 主要利用目标分析物在 2 种互不相溶的有机溶剂中溶解度不同, 从而使目标分析物转移到富集溶剂中, 达到分离、富集目标分析物的目的。一般情况下, 液液萃取法需要进行多次萃取来提高回收率。GB 5009.208—2016 对肉类中 9 种生物胺的测定前处理主要用正己烷去除脂肪, 三氯甲醇-正丁醇液液萃取净化法测定。廖国周等[17]用乙酸乙酯萃取, 刘文平[20]用无水乙醚萃取衍生物。液液萃取法耗费试剂量大、用时长, 不适用大批量样品分析。表 1 对畜禽肉类食品中生物胺测定方法中提取和净化方法进行了归纳。

2.3.2　固相萃取技术

SPE 原理是利用固体吸附剂吸附液体样品中的目标分析物, 后续用洗脱液洗脱, 达到分离、纯化和富集目标分析物的目的[25]。SPE 操作步骤一般包括活化、上样、淋洗和洗脱。常用的萃取柱有 C_{18} 萃取柱, 离子交换萃取柱(阴离子、阳离子)等。SCX 萃取柱, 它是用于保留和纯化带正电荷(碱性)的化合物。SCX 填料通常是表面键合有磺酸基的硅胶, 磺酸基是强酸性官能团, 在 pH>2 下都能保持电离带负电, 通过静电吸引力吸附样品溶液中带正电荷的化合物。MCX 属于混合模式阳离子交换, 填料中除了有磺酸基之外, 还有疏水性的烷基链, 能提供反相保留能力, 因此是离子交换和反相疏水作用的混合模式。既能通过离子作用吸附带正电荷的化合物, 又能通过疏水作用吸附非极性或弱极性的化合物。而强阴离子交换萃取柱(strong anion exchange, SAX)是保留和纯化带负电荷(酸性)的化合物, 其填料通常是在硅胶基质上键合了季铵基团, 在 pH<11 下都能保持带正电, 吸附样品溶液中带负电荷的化合物。十八烷基硅烷键合硅胶(octadecylsilyl-bonded silica, ODS-C_{18})属于反相固定相, 它是在硅胶颗粒表面通过化学键合的方式, 连接上长链十八烷基, 使原本亲水的硅胶表面覆盖一层疏水的非极性碳氢长链, 用于疏水相互作用(反相保留)。当极性溶剂中的样品通过时, 目标化合物中非极性或弱极性的部分会因为相似相溶的特性, 与 C_{18} 链发生疏水相互作用而被吸附保留在柱子上。亲水亲脂平衡型固相萃取柱(hydrophilic-lipophilic balance, HLB)是一种基于特殊聚合物的固相萃取吸附柱, 其填料主要由二乙烯基苯(亲脂性单体)和 N-乙基烯基吡咯烷酮(亲水性单体)组成, 这种结构使得 HLB 填料表面同时存在亲水和亲脂区, 能通过多种作用力保留性质各异的化合物。研究学者对比了液液萃取和不同萃取柱(ODS-C_{18}、SAX、SCX)对羊肉风干肠和腌肉

表 1　肉类食品中生物胺测定的提取净化方法

Table 1　Methods for extraction and purification of biogenic amines determination in meat products

样品名称	提取试剂	净化方式(试剂)	衍生化试剂	参考文献
肉类	5%三氯乙酸	正己烷去除脂肪, 三氯甲醇-正丁醇液液萃取	丹磺酰氯	GB 5009.208—2016
畜禽肉(猪、牛、羊、鸡、鸭、鹅肉)	5%三氯乙酸	正己烷去除脂肪	丹磺酰氯	NY/T 4438—2023
中式香肠、四川香肠、和各地腊肉	0.4 mol/L 高氯酸	-	丹磺酰氯	[14–16]
宣威火腿	0.4 mol/L 高氯酸	-	丹磺酰氯	[17]
发酵工艺及非发酵工艺肉制品	50%三氯乙酸和 1 mol/L 高氯酸混合溶液	正己烷去除脂肪, 乙酸乙酯萃取	丹磺酰氯	[18]
畜禽肉(鸡、猪、鸭肉)	50 g/L 三氯乙酸	-	丹磺酰氯	[19]
米糠烤肉	0.4 mol/L 高氯酸	无水乙醚三次萃取衍生物	丹磺酰氯	[20]
羊肉风干肠	5%三氯乙酸	强阳离子交换(strong cation exchange, SCX)固相萃取法(solid-phase extraction, SPE)	-	[21]
腌肉	50 g/L 三氯乙酸溶液	SCX SPE	-	[22]
猪肉、牛肉、鸡肉、鸭肉	乙腈-甲酸水溶液	混合模式阳离子交换(mixed-mode cation exchange, MCX) SPE	-	[23]
风干牦牛肉	乙腈	N-丙基乙二胺键合硅胶(primary secondary amine sorbent, PSA), 十八烷基键合硅胶(C_{18})	-	[24]

注: -代表文献未涉及, 表 2 同。

中生物胺的净化效果，发现SCX固相萃取法对生物胺具有较好的净化富集效果[21–22]。在弱阳离子交换柱(weak cation exchange column, WCX)、MCX 和 HLB 小柱对动物源性食品中生物胺的净化效果对比中，发现 MCX 净化效果和回收率最高[23]。固相萃取法由于耗时短、操作简单等优点逐渐被采用。

2.3.3 QuEChERS 技术

快速、简单、廉价、有效、耐用且安全的萃取法(QuEChERS)是在分散固相萃取基础上开发的一种样品前处理技术，其原理是利用吸附剂填料与基质中杂质的相互作用，吸附杂质从而达到除杂净化的目的[26]。QuEChERS 方法一般是样品经粉碎后用溶剂(多是甲醇、乙腈等)进行提取，加入无水 $MgSO_4$ 等盐类除水分层，最后在离心后的上清液中加入吸附剂去除杂质。肉类食品中常用的净化材料有 PSA、C_{18} 等。PSA 主要用来去除样品中的色素、金属离子和有机酸等；C_{18} 用来吸附去除非极性干扰物质，如脂类和蜡状物等[27]。XIA 等[24]利用乙腈提取，PSA 和 C_{18} 粉末净化来测定风干牦牛肉中 8 种生物胺的含量，前处理过程简单，节约时间及成本。

2.3.4 微萃取技术

固相微萃取(solid-phase microextraction extraction, SPME)技术是采用无溶剂萃取的方法。其原理是为目标分析物从样品基质中扩散到探头涂层，最终达到萃取平衡状态[28]。萃取的过程中，使用具有聚合物吸附剂的纤维直接暴露于样品基质，待目标分析物在样品基质和涂层纤维之间达到平衡状态后，将涂层纤维放入气相色谱仪或液相色谱仪的进样口进行分析[29]。SPME 技术的优点在于集成化、微型化、绿色化和自动化。将传统方法中的采样、萃取、浓缩乃至进样等多个步骤集成在一个简单的操作中。使用者只需将涂有萃取涂层的纤维暴露于样品中，然后直接插入分析仪器进行脱附，省时省力。其核心部件是萃取涂层，涂层的性质决定了萃取的选择性和效率。目前用于肉类食品生物胺测定的涂层有疏水介孔二氧化硅和羧基功能化介孔硅包被[30–31]。

2.4 衍生化步骤

在测定生物胺的方法中，由于大多数生物胺缺少发色基团，无紫外吸收，也无荧光及电化学活性[32]，因此常用柱前衍生法来增加生物胺的发色团以便用色谱测定，常用的衍生试剂是丹磺酰氯丙酮溶液，质量浓度一般为 10 mg/mL。衍生化一般在恒温水浴振荡器中 60 °C 水浴下避光振荡 15 min。衍生化反应通常存在操作步骤烦琐复杂、衍生条件严格、衍生产物不稳定、方法重现性较差等问题，且检测过程时间较长，检测效率较低[33]。

3 生物胺的传统检测方法

样品经过前处理过程得到上清液后过膜待测，目前畜禽肉及制品中生物胺的测定常用液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、气相色谱法等，各仪器方法在检测时间、检出限、定量限上各有不同，表 2 汇总了各仪器分析方法，列举了各方法的检出限、定量限及测定时间做对比，实验人员可根据样品基质类型及仪器类型选择不同的测定方法。

表 2 不同仪器对肉类食品中生物胺的测定

Table 2 Determination of biogenic amines in meat products by different instruments

样品名称	仪器名称	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	测定时间/min	参考文献
肉类	液相色谱-紫外检测器或二极管阵列检测器	20	50	37	GB 5009.208—2016
发酵工艺及非发酵工艺肉制品	液相色谱-紫外检测器	0.2~0.5	0.5~1.5	15	[18]
生鲜畜禽肉、预制肉制品、发酵肉制品、熟肉制品	液相色谱-荧光检测器	0.05~0.25	0.15~0.75	16	[34]
猪肉、牛肉、鸡肉、鸭肉	液相色谱-串联质谱仪	0.000001~0.001000	0.000003~0.005000	3	[24]
风干牦牛肉	液相色谱-串联质谱仪	0.0004~0.0025	0.00125~0.0075	5	[27]
发酵香肠	液相色谱-串联质谱仪	0.1~1	0.25~2.5	9	[35]
畜禽肉	液相色谱-串联质谱仪	10	20	11	NY/T 4438—2023
腌肉	气相色谱仪	0.12~0.32	0.38~1.01	28	[23]
新鲜猪肉及肉制品	离子色谱仪	0.7~2.12	-	68	[36]

3.1　液相色谱法

液相色谱法是测定生物胺最常用的方法, 一般包括紫外-柱前衍生法, 紫外-柱后衍生法, 荧光-柱前衍生法及荧光柱后衍生法。紫外-柱前衍生法最为常见, 在前处理过程中加入衍生剂进行衍生。紫外-柱前衍生法也是国标 GB 5009.208—2016 推荐的测定肉类中生物胺的方法, 需要配有紫外检测器或二极管阵列检测器, 仪器需要 37 min 完成梯度洗脱进行测定。郭永辉等[18]考察了流动相、波长对生物胺肉制品中生物胺测定的影响, 最终确定 10 mmol/L 乙酸铵和 1%乙酸乙腈为流动相, 紫外检测波长 254 nm 时 15 min 完成测定, 大大缩短了检测时间, 特提高了灵敏度。郭永辉[34]还利用荧光检测器柱前衍生, 并考察不同流速、柱温、色谱柱、波长及流通池大小对峰面积的影响, 开发了 14 min 内 9 种生物胺的测定方法。柱前衍生化需要在前处理过程中衍生, 而柱后衍生要在仪器柱后配置柱后衍生器, 由仪器进行衍生, 但会存在分离度差, 测定时间较长的弊端[37]。

3.2　液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法测定生物胺时通常不用衍生化, 可直接测定, 节省了检测时间, 同时也大大提升了灵敏度, 但仪器价格昂贵。生物胺一般用电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)在正离子模式下容易电离, 用多反应离子监测模式进样。在色谱柱的选择上, 亲水型色谱柱(hydrophilic interaction liquid chromatography, Hilic)和 C_{18} 色谱柱均能达到良好的分离效果。在发酵香肠和风干牦牛肉中生物胺的分离上研究学者发现用 Hilic 色谱柱分离效果最佳[24,35]。流动相选择方面, 有研究学者对流动相的组成进行了优化, 最终选用 0.5%甲酸水(含 5 mmol/L 甲酸铵)和 0.1%甲酸乙腈为流动相在 5 min 内对风干牦牛肉中 8 种生物胺的含量进行了测定[27]。NY/T 4438—2023 推荐了液相色谱-串联质谱法测定, 利用 C_{18} 色谱柱, 流动相选用 0.1%甲酸水和乙腈, 在 11 min 之内完成 9 种生物胺的测定。

3.3　气相色谱法

气相色谱法是以气体为载体将样品带入毛细管色谱柱中, 通过检测器与固定相色谱柱的相互作用产生相应电信号的峰。王芳等[22]利用气相色谱-氮磷检测器测定了腌肉中 5 种生物胺含量, 对比了 DB-WAX、DB-5、DB-1 及 DB1701 4 种不同极性的色谱柱的分离效果, 结果表明 DB1701 色谱柱效果最好。

3.4　分光光度法

GB 5009.208—2016 中利用分光光度法是测定水产品中组胺的含量, 不适用肉类其他生物胺测定。HU 等[38]建立了一种醌化学介导的比色策略, 腐胺等生物胺与 2-甲基-1,4-苯醌(2-methyl-1,4-benzoquinone, MBQ)发生可见比色反应, 生成的化合物在 480 nm 具有强紫外可见吸收, 使用特异性碱基比色法检测肉类中的生物胺。

3.5　离子色谱法

离子色谱是一种基于离子交换原理的分离技术, 可选择性地分离阳离子或阴离子, 通过调节流动相的 pH、离子强度等参数, 离子色谱可实现对不同离子化合物的选择性分离。FAVARO 等[36]将甲磺酸作为提取溶剂, 采用 IonPac CS17 色谱柱进行分离, 建立了一种基于阳离子交换色谱法, 并成功用于肉制品中 6 种生物胺的同时测定。

4　生物胺的新兴/快速检测方法

目前随着检测技术的发展, 快速检测方法也应用生物胺的检测中。生物传感器凭借高特异性识别元件与多元信号转换机制, 可将化学信息实时转化为可测信号[39], 其具有高特异性、高通量、高灵敏度、低成本、可现场快速检测等优势, 在食品安全检测领域有着广泛的应用前景[40]。其中电化学分析法是一种利用物质电化学性质的分析手段。采用电化学仪器作为信息转换工具, 将待测物质在电化学仪器界面引起的氧化还原反应转化为电化学信号, 最终达到对样品中待测物质的定性或定量分析[41]。该方法响应时间短、灵敏度高、操作便捷。电化学生物传感器的检测过程主要涉及 4 种电化学方法, 包括安培法、电位法、阻抗法和导电法[42]。ZAMFIR 等[43]采用单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWCNT)、普鲁士蓝(prussian blue, PB)氧化还原介质和氧化酶修饰的丝网印刷电极(screen-printed electrodes, SPEs), 通过在溶胶-凝胶和壳聚糖基质中包埋二胺和单胺氧化酶, 开发了用于检测鸡肉样品中腐胺和组胺的简单、低成本的安培生物传感器。

微针生物传感器是一种融合了微针技术和生物传感技术的创新型检测工具。它的核心目标是实现微创、实时或便捷的生物分子监测。可在同一器件内完成“提取-反应-检测”闭环, 从而兼顾灵敏度、时空分辨率与现场可操作性。YANG 等[44]将聚多巴胺介导、离心力驱动的金纳米颗粒(Au nanoparticles, AuNPs)沉积在微针拉曼传感器并利用席夫碱反应对肉类中腐胺与尸胺进行高灵敏和特异性原位检测。

而分子印迹技术也常应用在生物胺的测定中, 其目标是合成用于模板分子识别的新型三维材料-分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymers, MIPs), 它是生物系统重抗原-抗体的类似物, 通过“锁和钥匙”的机制选择性地识别目标分子[45]。MIPs 是一种具备目标分子选择性识别特性的高分子材料, 常用来做涂料。MIPs 的核心思想是模仿生物体系中抗体与抗原或酶与底物之间的锁钥识别机制。其主要的特点是具有高选择性, 高稳定性, 及制备成本相对较低。AHMED 等[46]详细综述了近 10 年来分子印迹聚合物用于组胺检测的研究, 包括 MIPs 的进展、合成方

法、模板提取方法和相互作用键的类型等。研究人员将碳点作为荧光材料引入分子印迹聚合物体系获得碳点荧光分子印迹传感器。ZHANG 等[47]选用了碳纳米点和共价有机骨架结合色胺制作 MIPs, 并通过荧光猝灭来检测肉样中色胺的浓度, 将该系统用于肉类样品中色胺的高效定量检测, 结果表明, 色胺印迹传感器的荧光强度与色胺的浓度在 0.025~0.400 mg/kg 范围内呈线性关系, 检出限为 7 μg/kg。ZHANG 等[48]还研制了用于发酵肉制品中酪胺的高选择性和视觉定量检测的荧光分子印迹探针。此外, 还开发了基于智能手机的荧光信号识别掌上分析, 用于酪胺的定量分析, 为酪胺的快速现场测定提供了便携式可视光学分析终端。分子印迹传感器制作成本低、选择性强, 与竞争性物质相比, 对印记分子有更好的特异性, 稳定性好且操作简便[49]。

5 定量分析

生物胺的定量分析可以选内标法定量或外标法定量。内标法是在样品和标准溶液中, 都加入一种已知浓度的、与待测物质性质相似但样品中不存在的物质(内标物)。GB 5009.208—2016 中选用 1,7-二氨基庚烷为内标物, 以系列混合标准工作液的浓度为横坐标, 以目标化合物的峰面积与内标的峰面积的比值为纵坐标, 绘制标准曲线。NY/T 4438—2023 中选用腐胺-D_4 和组胺-D_4 为内标物。杨文婉等[50]测定畜禽肉类预制菜时采用组胺-D_4、色胺-D_4、腐胺-D_8、尸胺-D_4、酪胺-D_4 为内标物进行定量分析。内标法定量精度高, 重现性好, 抗基质效应能力强, 但操作复杂, 选择合适的内标物难, 且成本高, 内标物的价格昂贵。外标法是通常是用待测组分的纯品(标准品)与样品空白溶液配制成系列标准溶液, 绘制标准曲线(浓度-响应曲线)。在相同条件下, 测定未知样品的响应值, 通过标准曲线计算其浓度。文献[21–23]也利用外标法进行定量, 前处理过程中无需加入内标物, 直接用标准溶液的峰面积与浓度绘制曲线。外标法操作简单, 成本较低, 适用于大批量样品, 但对操作和仪器稳定性要求较高, 基质效应干扰大, 且需要找到空白样品。总体来说, 内标法测定的结果较为准确, 但是操作程序较为复杂, 如果外标法能满足测试对于精密度的要求, 可以选用外标法; 对于精密度要求比较高、实验室条件不稳定等情况下, 可以选用内标法。

6 结束语

随着人们生活水平的提高, 人们对肉类消费的需求也逐渐升高, 人们日常生活中离不开食用肉类及其各种制品。而肉中含有丰富的蛋白质, 在肉类腐败过程中, 蛋白质的脱羧作用会产生各种化合物, 包括生物胺等, 因此生物胺也是评价肉类新鲜度的指标之一。严格控制肉类及其制品中生物胺的含量对于保障人体健康具有重要意义。本文重点综述了畜禽肉类及其制品中生物胺测定的前处理方法及仪器方法。畜禽肉及其制品因其基质的复杂性, 需要进行特定的前处理步骤, 研究人员可根据样品基质的特性选择合适的前处理方法, 同时根据所用仪器的不同而选择是否需要衍生化处理。随着前处理和检测技术的发展, 未来可以应用新的技术建立更快速、精准的生物胺含量分析方法。近年来前处理技术正朝着自动化、微型化、绿色化、高通量和高选择性的方向快速发展。全自动工作站能实现从样品到进样的全流程无人化操作, 还可以在线联用仪器, 实现实时分析与过程监控。现场快检领域的微流控芯片集成技术能实现连续、动态监测, 未来有望在生物胺的快检方法中开发。仪器分析方向近年来也向更精准、更快速、更智能、更贴近样品真实状态的方向发展, 实时直接分析质谱仪与便携式质谱几乎无需前处理就能在短时间内完成化合物的半定量/定量分析。

开展肉类食品中生物胺的快速、简便、灵敏的检测技术成为提高食品安全的重要手段, 只有不断改进和完善样品前处理级检测技术, 才能确保动物源食品安全, 消费者健康。

参考文献

[1] 戴莹, 宋海勇, 吴曦, 等. 肉制品中生物胺的形成、检测和控制研究进展[J]. 肉类研究, 2020, 34(11): 89–97.
DAI Y, SONG HY, WU X, *et al*. Recent progress in the formation, detection and control of biogenic amines in meat products [J]. Meat Research, 2020, 34(11): 89–97.

[2] PAPAGEORGIOU M, LAMBROPOULOU D, MORRISON C, *et al*. Literature update of analytical methods for biogenic amines determination in food and beverages [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2018, 98: 128–142.

[3] FRAQUEZA MJ, ALFAIA CM, BARRETO AS. Biogenic amine formation in turkey meat under modified atmosphere packaging with extended shelf life: Index of freshness [J]. Poultry Science, 2012, 91(6): 1465–1472.

[4] EKICI K, OMER AK. The determination of some biogenic amines in Turkish fermented sausages consumed in Van [J]. Toxicology Reports, 2018, 5: 639–643.

[5] 李思宁, 唐善虎, 王柳, 等. 四川区域自然发酵香肠及人工接种牦牛肉发酵香肠中生物胺含量的研究[J]. 食品科学, 2016, 37(11): 197–201.
LI SN, TANG SH, WANG L, *et al*. Biogenic amine contents of naturally fermented sausage and starter culture fermented yak meat sausage in Sichuan area [J]. Food Science, 2016, 37(11): 197–201.

[6] 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]. Journal of Food Safety Guide, 2023(11): 32–35.

[7] 林新丽, 吴殷囡, 谭力, 等. 生物胺类物质药理及理化测定方法研究进展[J]. 中南药学, 2022, 20(7): 1617–1624.

LIN XL, WU YN, TAN L, *et al*. Pharmacological and physicochemical determination of biogenic amines [J]. Central South Pharmacy, 2022, 20(7): 1617–1624.

[8] FEDDERN V, MAZZUCO H, FONSECA FN, *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.

[9] WOJCIECH W, MONIKA Ł, KAMILA P. Biogenic amines: Formation, action and toxicity: Review [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 101(7): 2634–2640.

[10] United States Department of Health and Human Services. Fish and fishery products hazards and controls guidance [EB/OL]. (2011-04-28) [2011-12-20]. http://www.fda.gov/Food Guidances

[11] EFSA Panel on Biological Hazards (2011). Scientific opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods [J]. EFSA Journal, 2011, 9(10): 2393.

[12] MOHAMMED GI, BASHAMMAKH AS, ALSIBAAI AA, *et al*. A critical overview on the chemistry, clean-up and recent advances in analysis of biogenic amines in foodstuffs [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2016, 78: 84–94.

[13] 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*. Determination of 16 biogenic amines in cold-chain fish and shrimp by volatile ion-pair reversed-phase liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science, 2025, 46(10): 282–289.

[14] 卢士玲, 徐幸莲, 舒蕊华, 等. 传统中式香肠中生物胺调查研究[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(10): 141–146.
LU SL, XU XL, SHU RH, *et al*. A survery of biogenic amines in Chinese traditional sausage [J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(10): 141–146.

[15] 孙霞. 四川香肠中生物胺降解菌的筛选鉴定及其初步应用[D]. 成都: 四川农业大学, 2016.
SUN X. Screening, identification and preliminary application of biogenic amines degrading bacterium in Sichuan-style sausage [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2016.

[16] 胡鹏, 刘叶飞, 李福元, 等. 高效液相色谱法测定腊肉中生物胺含量[J]. 现代食品, 2022, 28(3): 167–170, 183.
HU P, LIU YF, LI FY, *et al*. Determination of biogenic amines in bacon by HPLC [J]. Modern Food, 2022, 28(3): 167–170, 183.

[17] 廖国周, 王桂瑛, 曹锦轩, 等. 宣威火腿中生物胺的 HPLC 测定[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(12): 130–132.
LIAO GZ, WANG GY, CAO JX, *et al*. Detection of biogenic amines in Xuanwei ham by HPLC [J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(12): 130–132.

[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 9 kinds of biogenic amines in meat products by ultra performance liquid chromatography with ultraviolet-pre-column derivatization [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(20): 7960–7968.

[19] 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 national standard method for determination of 8 biogenic amines in livestock and poultry meat by high performance liquid chromatography [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022, 58(5): 607–611.

[20] 刘文平. 米糠烤肉制品的安全与质量问题的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
LIU WP. The Research on the safety and quality about meat products roasted with burning rice bran [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014.

[21] 郑捷, 李素, 赵冰, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定羊肉风干肠中生物胺[J]. 食品工业, 2015, 36(3): 286–289.
ZHENG J, LI S, ZHAO B, *et al*. Determination of biogenic amines in mutton dried sausage by solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. The Food Industry, 2015, 36(3): 286–289.

[22] 王芳, 罗敏, 陶文波, 等. 固相萃取-气相色谱法测定腌肉中 5 种生物胺[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(5): 512–515.
WANG F, LUO M, TAO WB, *et al*. Determination of 5 bioamines in bacon with solid phase extraction-GC [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(5): 512–515.

[23] 吴云辉, 周爽, 徐敦明. 非衍生化液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种生物胺[J]. 色谱, 2013, 31(2): 111–116.
WU YH, ZHOU S, XU DM. Determination of eight biogenic amines in animal-derived foodstuffs by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry without derivatization [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(2): 111–116.

[24] XIA H, ZHANG H, ZHU Z, *et al*. Rapid determination of eight biogenic amines in air-dried yak meat by QuEChERS combined with ultra-performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 133: 106466.

[25] 孟祥茹, 胡乐乾, 琚荧, 等. 食用油中多环芳烃检测的前处理方法研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(11): 373–382.
MENG XR, HU LQ, JU Y, *et al*. Recent advances in pretreatment methods for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil [J]. Food Science, 2022, 43(11): 373–382.

[26] 王波. 畜禽组织中两种 MACs 及其代谢物和四种 AGs 药物残留确证分析方法研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
WANG B. Research on methodology for the confirmatory analysis of two macrolides and their metabolites and four aminoglycosides residues in livestock and poultry tissues [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.

[27] 王军. 新型 QuEChERS 净化材料和食品中农药残留检测方法研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2020.
WANG J. Research on new QuEChERS purification materials and detection methods for pesticide residues in food [D]. Xi'an: Shanxi Normal University, 2020.

[28] MEHDINIA A, AZIZ-ZANJANI MO. Advances for sensitive, rapid and selective extraction in different configurations of solid-phase microextraction [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, 51: 13–22.

[29] JALILI V, BARKHORDARI A, GHIASVAND A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews [J]. Microchemical Journal, 2020, 152: 104319.

[30] CHEN M, LAN H, PAN D, *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.

[31] LI X, CHEN M, LAN H, *et al*. Carboxyl-functionalized mesoporous silica-coated solid-phase microextraction arrow for the determination of six biogenic amines in animal-derived meat [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2024, 132: 106263.

[32] 魏泉增, 汤雅, 李伟民. 液相色谱-串联质谱测定食醋中生物胺含量[J]. 中国酿造, 2019, 38(4): 170–173.
WEI QZ, TANG Y, LI WM. Determination of biogenic amines in vinegar by LC-MS/MS [J]. China Brewing, 2019, 38(4): 170–173.

[33] 王璐, 孙小杰, 耿岳, 等. 非衍生化-QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼肉中 9 种生物胺[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(3): 269–276.
WANG L, SUN XJ, GENG Y, *et al*. Rapid determination of 9 kinds of biogenic amines in fish by non-derivatization-QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(3): 269–276.

[34] 郭永辉. 超高效液相色谱仪检测畜禽肉及其制品中生物胺方法的建立及应用[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2022.
GUO YH. Establishment and application of a method for detecting biogenic amines in livestock and poultry meat and its products by ultra-performance liquid chromatography [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2022.

[35] ZHANG X, HUI Y, JIANG M, *et al*. Determination of 6 biogenic amines in food using high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without derivatization [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1653: 462415.

[36] FAVARO G, PASTORE P, SACCANI G, *et al*. Determination of biogenic amines in fresh and processed meat by ion chromatography and integrated pulsed amperometric detection on Au electrode [J]. Food Chemistry, 2007, 105(4): 1652–1658.

[37] DEL-RIO B, REDRUELLO B, LINARES DM, *et al*. Spermine and spermidine are cytotoxic towards intestinal cell cultures, but are they a health hazard at concentrations found in foods? [J]. Food Chemistry, 2018, 269: 321–326.

[38] HU K, LIU S, HAN Y, *et al*. Rapid determination of biogenic amines in meats using quinone chemistry-based colorimetric strategy [J]. Talanta, 2026, 296: 128527.

[39] INÊS A, COAME F. Biosensors for detecting food contaminants-an overview [J]. Processes, 2025, 13(2): 380.

[40] 杨雨婷, 章婷婷, 张妍, 等. 微针生物传感器技术在食品安全检测领域的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(23): 21–29.
YANG YT, ZHANG TT, ZHANG Y, *et al*. Research progress on the application of microneedle-based biosensor technology in the field of food safety detection [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(23): 21–29.

[41] DZULKURNAIN NA, MOKHTAR M, RASHID JIA, *et al*. A review on impedimetric and voltammetric analysis based on polypyrrole conducting polymers for electrochemical sensing applications [J]. Polymers, 2021, 13(16): 2728.

[42] 吴立全. 基于丝网印刷电极的电化学传感器在细菌 16S rRNA 基因检测中的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2022.
WU LQ. Development of screen printed electrode-based electrochemical sensor for bacterial 16S rRNA gene detection [D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2022.

[43] ZAMFIR LG, RAUT I, CONSTANTIN M, *et al*. Assessment of biogenic amines produced by microorganisms as food spoilage indicators by sensitive detection using portable opto-electrochemical tools based on biosensors [J]. Food Control, 2025, 172: 111161.

[44] YANG K, ZHONG F, PENG C, *et al*. Polydopamine-mediated, centrifugal force-driven gold nanoparticle-deposited microneedle sers sensors for food safety monitoring theoretical study of the sers substrate fabrication [J]. ACS Sensors, 2025, 10(1): 339–349.

[45] LOO AH, SOFER Z, BOUSA D, *et al*. Carboxylic carbon quantum dots as afluorescent sensing platform for DNA detection [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(3): 1951–1957.

[46] AHMED S, ANSARI A, LI Z, *et al*. Point-of-care health diagnostics and food quality monitoring by molecularly imprinted polymers-based histamine sensors [J]. Advanced Sensor Research, 2025, 4(2): 2400132.

[47] ZHANG DW, WANG YP, GENG WT, *et al*. Rapid detection of tryptamine by optosensor with molecularly imprinted polymers based on carbon dots-embedded covalent-organic frameworks [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 285: 546–552.

[48] ZHANG D, ZHANG Y, LI K, *et al*. A smartphone-combined ratiometric fluorescence molecularly imprinted probe based on biomass-derived carbon dots for determination of tyramine in fermented meat products [J]. Food Chemistry, 2024, 454: 139759.

[49] 王强, 杜洪振, 韩格, 等. 分子印迹传感器在肉品安全检测中的应用进展[J]. 食品科学, 2022, 43(9): 346–353.
WANG Q, DU HZ, HAN G, *et al*. Advances in the application of molecularly imprinted polymer-based sensors for meat safety detection [J]. Food Science, 2022, 43(9): 346–353.

[50] 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.

(责任编辑: 安香玉 韩晓红)