

# 肉制品加工中有害物检测及控制技术研究进展

张苏苏, 苑冰冰, 赵子瑞, 陈治旭, 张 凌, 周亚军\*

(吉林大学食品科学与工程学院, 长春 130062)

**摘 要:** 随着人们生活水平的提高, 肉制品的消费量日益增多, 肉制品的安全性也倍受广大消费者的关注。肉制品加工过程中带来或产生的亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类等有害物质, 一定程度上会危害消费者健康。有关这些有害物质的检测与控制技术已成为肉品科学领域中的研究热点, 国内外学者对此展开了大量的研究。本文综述了高效液相色谱法、气相色谱法、液相色谱-质谱法和毛细管电泳法技术在肉制品有害物检测中的应用研究进展, 并阐述了肉制品加工中的有害物质(亚硝酸盐及亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类)的控制技术, 为建立肉制品加工中有害物质的高效准确检测方法与控制技术提供理论参考。

**关键词:** 肉制品加工; 有害物质; 检测; 控制

## Research progress of detection and control measures of hazards in meat products

ZHANG Su-Su, YUAN Bing-Bing, ZHAO Zi-Rui, CHEN Zhi-Xu, ZHANG Ling, ZHOU Ya-Jun\*

(College of Food Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130062, China)

**ABSTRACT:** With the improvement of people's living standard, the consumption of meat products is increasing day by day, and the safety of meat products is also paid more attention by the consumers. However, there are some hazards in meat products which are formed during processing, such as nitrite and nitrosamines, heterocyclic aromatic amines, polycyclic aromatic hydrocarbons and biogenic amines. They have become a serious threat to people's health. The detection and control measures have earned overarching concern in the field of meat science, and domestic and overseas scholars have carried out numerous studies in recent years. This paper summarized recent progress of detection measures, including high performance liquid chromatography (HPLC), gas chromatography (GC), liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), as well as capillary electrophoresis (CE), and the control measures of hazards in meat products (nitrite and nitrosamines, heterocyclic aromatic amines, polycyclic aromatic hydrocarbons and biogenic amines). It provided a theoretical reference for the establishment of accurate and efficient detection and control measures of hazards in meat products.

**KEY WORDS:** meat product processing; hazard; detection; control

基金项目: 国家重点研发计划课题(2016YFD0401501)

**Fund:** Supported by National Key Research and Development Project (2016YFD0401501)

\*通讯作者: 周亚军, 博士, 教授, 主要研究方向为肉品科学与加工新技术。E-mail: zhouruyilang@163.com

\*Corresponding author: ZHOU Ya-Jun, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130062, China. E-mail: zhouruyilang@163.com

## 1 引言

肉制品(meat products)是指以肉或可食内脏为原料加工制成的产品。据《2016 全球粮食政策报告》报道,我国人均肉类年消费量约 59 kg,已达到世界平均数的 2 倍<sup>[1]</sup>。肉制品安全问题与人们健康息息相关。原料肉在贮存过程中,在微生物、化学因素下会生成危害人体健康的生物胺等物质。有些肉制品在腌制过程中需要加入亚硝酸盐以改善肉的品质,亚硝酸盐在微生物的作用下有可能会转化成具有致癌性的亚硝胺。此外,肉制品在煎、炸、烤等热处理加工过程中,极易产生杂环胺类、多环芳烃类等有害物质。这些危害物对消费者的健康可能产生急性或慢性危害。研究这些有害物质生成机制及检测控制技术对于肉制品产业的健康发展有着非常重大的现实意义。

肉制品加工中的有害物质,主要包括亚硝酸盐及亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类等物质。本文阐述了高效液相色谱检测技术、气相色谱法、液相色谱-质谱法、毛细管电泳法几种比较常见的检测技术以及对肉制品中亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类物质的控制措施,为减少肉制品加工中有害物质的生成以及建立高效准确的检测方法奠定理论基础并提供借鉴参考。

## 2 肉制品加工过程中有害物质检测技术

### 2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)是一种最常用的有害物分离、检测方法,其灵敏度高、分析速度快、效率高,是测定肉制品加工中的亚硝酸盐、亚硝胺、杂环胺、多环芳烃、生物胺等有害物质最有效的方法之一。根据有害物质的不同,其具体检测方法也不同,可选择紫外检测器、荧光检测器、二极管阵列检测器、火焰离子换检测器以及质谱检测器等。

李念念等<sup>[2]</sup>借助高效液相色谱-荧光法(high performance liquid chromatography- fluorescence detection, HPLC-FLD)检测腊肉中苯并芘,此方法方便快捷,准确可靠,易推广使用。郭海涛等<sup>[3]</sup>通过固相萃取-高效液相色谱(solid phase extraction-high performance liquid chromatography, SPE-HPLC)法同时测定羊肉制品中 9 种杂环胺,其对 9 种杂环胺的分离效果好,操作简单,结果准确,重现性好。徐振等<sup>[4]</sup>和张阳等<sup>[5]</sup>分别采用反相高效液相色谱(reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC)和超高效液相色谱-柱前衍生同时测定冷却猪肉中色胺、苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺、亚精胺和精胺等 8 种生物胺,分离效果好,回收率和检测效率高。

高效液相色谱法检测生物胺时,生物胺无荧光特性或紫外吸收,需选择合适的衍生剂和衍生法衍生,保证检测的有效性和准确性。目前,单硫酰氯是最广泛的生物胺

衍生剂<sup>[6]</sup>。超高效液相色谱是在高效液相色谱基础上发展起来的,其检测速度、灵敏度和分离度都要更高,可缩短分析时间,降低分析成本。目前高效液相色谱检测技术在杂环胺、多环芳烃、生物胺检测方面应用较多,而我国肉制品中亚硝酸盐检测多采用分光光度法和离子色谱法。

### 2.2 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)是对气体物质或可在一定温度下转化为气体的物质进行检测分析<sup>[7]</sup>。气相色谱常与质谱(mass spectrometry, MS)连用,GC-MS 是目前最常用的检测易挥发和半挥发性有机物的方法,可同时进行定性和定量分析<sup>[8]</sup>。

Awan 等<sup>[9]</sup>以三氟乙酰丙酮为衍生化剂,采用 GC-MS 定量检测了肉类、奶酪中的腐胺和尸胺,腐胺和尸胺的回收率和灵敏性高,重现性好。董瑾等<sup>[10]</sup>采用气相色谱-质谱法(GC-MS)快速测定肉制品中 4 种 N-亚硝胺含量。Jira 等<sup>[11]</sup>采用 GC-MS 检测烟熏肉产品中的多环芳烃。

使用气相色谱法检测杂环胺时,由于大多数杂环胺都是极性且非挥发性的,很容易吸附于色谱柱和进样器上而产生拖尾峰,故低浓度的杂环胺不能被气相色谱仪直接检测<sup>[12]</sup>。使用气相色谱法检测杂环胺时常需进行衍生化反应,常用的方法有硅烷化衍生化法和酰化衍生化法,且只有少数杂环胺经衍生化后可采用 GC 或 GC-MS 检测,应用并不广泛<sup>[13]</sup>。

### 2.3 液相色谱-质谱法

近年,液相色谱-质谱串联技术(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)迅速发展,LC-MS 能够将色谱良好的分离能力与质谱的高灵敏性结合,具有高精度、高选择性、高分辨率鉴定和量化目标分析物的特点,检测效率更高。液相色谱串联二级质谱(LC-MS/MS)可达到更佳的选择性<sup>[14]</sup>。LC-MS 和 LC-MS/MS 是目前检测肉制品中杂环胺的最佳方法<sup>[15]</sup>。

林翠苹<sup>[16]</sup>优化了基质固相萃取法和加速溶剂萃取法提取杂环胺以及液相色谱电喷雾串联质谱技术的各项条件,将 LC-MS/MS 检测方法用于肉制品中杂环胺的检测,可准确地定量加工肉制品中的痕量杂环胺。Herrmann 等<sup>[17]</sup>采用 LC-MS 的方法同时检测肉制品中的挥发性 N-亚硝胺和非挥发性 N-亚硝胺。孙亚军等<sup>[18]</sup>建立了高效液相色谱-串联质谱技术同时测定南美白对虾虾仁中亚精胺、精胺、腐胺、尸胺、组胺、2-苯乙胺、酪胺和色胺 8 种生物胺的分析方法,回收率、精密度和检测限均较优。

目前,液相色谱-质谱联用技术在食品中生物胺、杂环胺检测方面应用较多,但是此方法应用于食品中多环芳烃的检测领域的研究尚未成熟,在多环芳烃检测方面应用较少。

### 2.4 毛细管电泳法

毛细管电泳(capillary electrophoresis, CE)以弹性石英

毛细管为分离通道,以高压直流电场为驱动力,依据样品中各组分之间淌度和分配系数的差异而实现分离的电泳分离分析方法。根据分离原理,毛细管电泳分为毛细管区带电泳、胶束点动力毛细管电泳、毛细管凝胶电泳、毛细管等速电泳等<sup>[19]</sup>。毛细管电泳法高分辨率、高效率、所需样品少,是生物胺检测最有效方法之一<sup>[20]</sup>。

干宁等<sup>[21]</sup>建立了一种利用胶束电动毛细管色谱同时检测鱼肉中组胺、腐胺、2-苯乙基胺、尸胺、色胺、亚精胺及精胺 7 种生物胺的方法。Li 等<sup>[22]</sup>建立了一种用胶束动力学毛细管电泳技术检测生物胺的方法。Xue 等<sup>[23]</sup>采用胶束毛细管区带电泳和胶束电泳,在激光诱导荧光检测下分离测定了 6 种杂环胺。

毛细管电泳法也存在一定的缺陷,与高效液相色谱相比,其检出限较高,重现性较差<sup>[24]</sup>。目前为止,在分离检测生物胺的研究中,只有毛细管区带电泳可以直接对生物胺进行分析检测而不用对生物胺衍生化处理<sup>[25]</sup>。

## 2.5 其他检测方法

除上述几种检测方法外,离子色谱法(ion chromatography, IC)、免疫分析法(immunoassay, IA)、生物传感器法、荧光分光光度法等也常用于肉制品中有害物质的检测。IC 法常用于肉制品中硝酸盐和亚硝酸盐的快速定量检测,操作简便,用时短,准确度和精密度较高<sup>[26]</sup>,明显优于传统的分光光度法。IC 法用于肉制品中生物胺的检测时具有分析速度快、灵敏度高、选择性好、样品用量少、能同时分析多个样品等特点<sup>[27]</sup>。IA 法是一种基于抗原与抗体特异性反应的超微量快速分析方法,具有诸多优点,但是目前在生物胺的检测中仅限于分子量较小的组胺检测。酶联免疫分析方法用于多环芳烃的检测时可能出现假阳性<sup>[28]</sup>。

## 3 肉制品加工中有害物控制技术

### 3.1 控制亚硝酸盐及亚硝胺类

亚硝酸盐是肉制品中主要的发色物质,并能抑制细菌生长繁殖和肉毒梭状芽孢杆菌毒素的产生,延迟肉制品品质的劣化,延长肉制品的保藏时间,使肉制品产生特殊的腌肉风味<sup>[29]</sup>。过量使用亚硝酸盐会引起人体急性中毒,在肉品腌制过程中,在微生物的作用下亚硝酸盐有可能会转化生成有强致癌、致畸性的亚硝胺<sup>[30]</sup>。原料肉的品质、抑制剂或催化剂的作用、微生物及酶的作用、pH 以及加热时间、加热方式、加热温度、包装材料等条件<sup>[31,32]</sup>均对亚硝胺的生成产生一定的影响。目前,肉制品中的亚硝酸盐、亚硝胺的控制措施主要有添加亚硝酸盐替代物、抑制亚硝胺的生成或对已生成的亚硝胺的分解作用。

刘彩红<sup>[33]</sup>将发酵芹菜粉作为亚硝酸盐替代物添加到风干香肠中进行研究,发现发酵芹菜粉能起到很好的抗氧

化作用并能抑制挥发性盐基氮产生。朱英莲等<sup>[34]</sup>用戊糖乳杆菌替代亚硝酸盐发色效果的研究结果表明,戊糖乳杆菌能够有效地促进肉品发色,提高香肠红度值、亮度值和安全性,并提高了肉制品的安全性。此外,发酵乳杆菌、木糖葡萄糖球菌、戊糖片球菌等微生物<sup>[35,36]</sup>能将高铁肌红蛋白转化为具有鲜艳红色的亚硝基肌红蛋白,减少亚硝酸盐用量,降低其毒性。组氨酸血红蛋白、蛋黄粉、红曲色素、植物色素等及动物源、植物源、微生物源天然抑菌物质都可作为亚硝酸盐替代物腌制肉制品<sup>[37]</sup>,减少亚硝酸盐的使用量,但目前尚未发现可完全替代亚硝酸盐作用的物质。

游钢等<sup>[38]</sup>发现加乳酸菌对咸鱼中的亚硝酸盐和亚硝胺的形成有阻断效果,可在一定程度上提高腌干鱼肉的食用安全性;张建斌等<sup>[39]</sup>发现八角和丁香提取物对亚硝胺形成的抑制效果可达 90% 以上;李暮春<sup>[40]</sup>研究发现,肉桂提取物、迷迭香提取物和维生素 E(VE)都对风干肠中的亚硝胺具有显著的阻断作用,并且随着添加量的增加,阻断作用越显著。Wei 等<sup>[41]</sup>在晾晒过程中对火腿  $\gamma$ -辐照处理,发现  $\gamma$ -射线至少能够降解 3 种 N-亚硝胺。此外,一些还原糖和多糖类、氧化还原酶类以及多酚等植物提取物也能够有效地阻断 N-O 亚硝胺的合成或清除亚硝酸根<sup>[42-43]</sup>,抑制 N-亚硝胺的毒性,减少其生成量。

### 3.2 控制杂环胺类

杂环胺是肉制品加工过程中常产生的一种具有强致癌性、致突变性以及心肌毒性物质,其以肉中的主要包括肌酸(酞)、糖类、氨基酸和一些二肽为前体物质,经高温美拉德反应、氨基酸或蛋白质高温裂解而生成。存在于加工肉制品中的杂环胺主要包括氨基咪唑氮和氨基咪唑琳两大类。肉制品中杂环胺的形成受到多种因素的影响,如肉的种类、加工方式、加热温度和时间、前体物浓度和脂质种类以及水分含量等<sup>[44-46]</sup>。加热温度和时间是影响杂环胺种类和含量的最重要因素<sup>[47]</sup>。

目前,杂环胺形成的抑制机制主要包括 2 方面,其一是通过外源成分的抗氧化性清除自由基能力实现对杂环胺的抑制,另外是将外源活性成分与杂环胺前体化合物形成稳定化合物而抑制杂环胺的生成<sup>[48]</sup>。姚瑶等<sup>[49]</sup>的研究表明丁香、桂皮、良姜、红花椒和香叶可以降低酱肉中 2-氨基-3,7,8-三甲基咪唑并[4,5-f]喹啉(7,8-DiMeIQx)、1-甲基-9H-吡啶并[3,4-b]吡啶(Harman)等杂环胺等的含量,对 9H-吡啶并[3,4-b]吡啶(Norharman)的抑制效果更显著;杨潇等<sup>[50]</sup>发现山楂核烟熏香味料可以显著抑制卤煮牛肉中 2-氨基-3,8-二甲基咪唑并[4,5-f]喹啉(MeIQx)、2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑并[4,5-b]吡啶(PhIP)、Harman 等杂环胺的生成,这可能是由于香辛料中的多酚类等抗氧化物质能够抑制吡嗪自由基等中间体的产生,阻断了杂环胺类物质的生成。Melo 等<sup>[51]</sup>发现在使用红酒腌渍 6 h 过后,煎炸牛肉中的 PhIP 和 MeIQx 含量分别下降了 88% 和 44%;Sinha 等

[52] 采用不同加工方式将不同猪肉制品加热至不同成熟度研究其杂环胺含量, 结果发现微波加热能够减少培根中 PhIP 和 MeIQx 的含量, 且短时间加热的猪肉制品中杂环胺含量较低。

抗氧化剂、植物提取物或香辛料、维生素等<sup>[53,54]</sup>均可降低肉制品中杂环胺的含量。此外, 在加工前对原料肉进行适当的腌制处理、涂层处理、选择合理的烹调方式(如微波处理)、降低烹调温度和时间等措施<sup>[55-57]</sup>均可有效地抑制肉制品中杂环胺的生成。

### 3.3 控制多环芳烃类

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是肉制品加工中又一种常见的有害物质, 肉制品与燃烧产物直接接触、脂肪焦化与裂解、蛋白质高温分解、糖不完全燃烧等都会引起 PAHs 的生成<sup>[58]</sup>。苯并( $\alpha$ )芘、苯并( $\alpha$ )蒽、苯并( $\beta$ )荧蒽和 chrysene 等物质是评价我国肉制品多环芳烃污染的指标, 其中苯并( $\alpha$ )芘是最具代表性的危害物, 能够与 DNA、RNA 和蛋白质等生物大分子结合而诱发突变和肿瘤, 导致胃癌、肺癌、皮肤癌、血癌等<sup>[59]</sup>。

影响苯并芘产生的因素主要有原料肉中的脂肪含量、烤制方式、加工温度、时间等。Gemma 等<sup>[60]</sup>对不同加热方式下不同种类食品中的 PAHs 含量研究结果表明, 烤制肉制品中的 PAHs 含量最高, 其次为油炸, 且不同种类肉制品中 PAHs 含量不同。肉制品在熏烤过程中最易产生苯并芘, 因此在肉制品熏烤过程中, 应严格控制熏烤时间、温度以及熏烤方式。Chen<sup>[61]</sup>发现使用液体模型低密度聚乙烯(low density polyethylen, LDPE)包装袋真空包裹样品, 经室温放置 24 h 后烘烤鸭皮中的苯并( $\alpha$ )芘的含量显著降低。Chen<sup>[61]</sup>还发现, 样品经紫外线照射 3 h, 苯并( $\alpha$ )芘残留量可减少到原来的 70.8%。烟熏液是近年来的一种新兴熏制方式, 利用烟熏液能够很好地控制烟熏类食品中的有害成分<sup>[62]</sup>, 汪敏<sup>[63]</sup>研究了一种无甲醛无 3,4-苯并芘的中式香肠液熏技术, 有效地减少肉制品熏制过程中苯并芘的产生。

因此, 为避免肉制品加工过程中 PAHs 的生成, 应严格控制肉制品热处理时间和温度, 完善烟熏肉制品的烟熏液技术并推广使用, 还可对样品进行紫外照射等特殊处理以减少肉制品中 PAHs 的含量。

### 3.4 控制生物胺类

生物胺(biogenic amine, BA)是一类具有生物活性含氮的低分子量有机化合物的总称。肉制品中的生物胺包括内源性和外源性生物胺。在肉制品贮存或发酵过程中, 一些微生物(包括革兰氏阳性、阴性菌和酵母菌)所产生的氨基酸脱羧酶能够将肉制品中的游离氨基酸通过脱羧反应降解为生物胺。肉制品中过量的生物胺不但会影响产品的风味, 而且易导致高血压和腹泻, 引起人体心脏和中枢神经系统

等器官的损害<sup>[64,65]</sup>, 并可能有致癌和致畸性。

肉制品生物胺的产生需要 3 个条件: 存在产生生物胺的前体物质, 即自由氨基酸, 但不一定总是导致生物胺的产生; 存在分泌氨基酸脱羧酶的微生物; 有适宜的环境条件, 有利于微生物的生长、脱羧酶的合成及活性的提高<sup>[66]</sup>。因此, 在发肉制品生产过程中要注意控制加工条件及原材料的卫生, 选择合适的生产工艺条件, 并选择优良的发酵条件, 也可采用高压处理、低温贮藏、辐照、真空包装等来抑制生物胺的生成。

王德宝等<sup>[67]</sup>采用恒温干燥、油炸和微波干燥 3 种干燥方法对羊肉干进行干燥, 并测定各种生物胺的含量, 发现恒温干燥产品的各种生物胺含量均低于油炸和微波干燥产品。孙霞等<sup>[68]</sup>以植物乳杆菌、戊糖片球菌和葡萄球菌作为发酵剂接种至川味香肠中, 在川味香肠发酵成熟过程中, 接种组的色胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺和亚精胺的含量显著低于自然发酵组。高文霞等<sup>[69]</sup>利用植物乳杆菌、戊糖片球菌和木糖葡萄球菌生产发酵肠结果表明, 复合菌株可有效降低香肠中的组胺含量, 而木糖葡萄球菌和戊糖片球菌协同作用效果最明显, 可降低组胺含量 32.2%。

## 4 结论与展望

肉制品加工过程中形成的亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类等有害物质严重危害人体健康。目前, 对亚硝胺类、杂环胺类、多环芳烃类以及生物胺类等有害物质的检测中, 色谱技术应用最广泛。现有检测技术在检测肉制品有害物质的应用中仍需要优化, 检测时应根据有害物质的特点选择合适的检测技术, 使检测更为方便、准确、高效。

在肉制品加工过程中需严格控制加工过程以减少有害物质的生成。通过添加天然抗氧化物质、在肉品发酵中使用特定的菌种、应用新型加工保藏技术等途径均可减少有害物质的生成, 保证肉制品的安全。随着研究的进一步深入, 肉制品加工中的有害物质必将得到有效控制, 肉制品品质正朝着更加绿色安全的方向发展。

### 参考文献

- [1] 蒋建科. 中国人均肉类年消费量 59 公斤[N]. 人民日报, 2016-6-7. Jiang JK. 59 kilograms of the annual per capita meat consumption in China [N]. People's Daily, 2016-6-7.
- [2] 李念念, 周光宏, 徐幸莲, 等. 高效液相色谱-荧光法测定腊肉中的苯并芘残留[J]. 食品工业科技, 2013, 34(1): 319-322. Li NN, Zhou GH, Xu XL, et al. Determination of benzo ( $\alpha$ ) pyrene in preserved ham by high performance liquid chromatography fluorescence detection [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(1): 319-322.
- [3] 郭海涛, 潘晗, 王振宇, 等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定羊肉制品中 9 种杂环胺[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1074-1080. Guo HT, Pan H, Wang ZY, et al. Simultaneous determination of nine heterocyclic aromatic amines in high mutton products by solid phase

- extraction- performance liquid chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(10): 1074–1080.
- [4] 徐振, 孟勇, 朱志远, 等. 反相高效液相色谱法(RP-HPLC)测定冷却猪肉中生物胺[J]. *江西农业学报*, 2008, 20(8): 82–84.
- Xu Z, Meng Y, Zhu ZY, *et al.* Determination of biogenic amines in chilled pork by reverse phase-high performance liquid chromatography [J]. *Acta Agric Jiangxi*, 2008, 20(8): 82–84.
- [5] 张阳, 吴光红, 刘文斌, 等. 超高效液相色谱-柱前衍生法同时测定水产品中8种生物胺[J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 181–185.
- Zhang Y, Wu GH, Liu WB, *et al.* Simultaneous determination of 8 biogenic amine residues in aquatic products by ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(18): 181–185.
- [6] Tang T, Qian K, Shi T, *et al.* Monitoring the contents of biogenic amines in sufu by HPLC with SPE and pre-column derivatization [J]. *Food Control*, 2011, 22(8): 1203–1208.
- [7] 仓伟贺. 烧烤肉制品中3,4-苯并(a)芘的检测分析研究[D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2015.
- Cang WH. Determination and analysis of 3,4-benzo (a) pyrene in grilled meat products [D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agricultural and Engineer, 2015.
- [8] 赵冰, 任琳, 李家鹏, 等. 传统肉制品中多环芳烃来源和检测方法研究进展[J]. *肉类研究*, 2012, (6): 50–53.
- Zhao B, Ren L, Li JP, *et al.* Research progress in sources and determination methods for polycyclic aromatic hydrocarbons intraditional meat products [J]. *Meat Res*, 2012, (6): 50–53.
- [9] Awan MA, Fleet I, Thomas CLP. Determination of biogenic diamines with a vaporization derivatisation approach using solid- phase microextraction gas chromatography mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2008, 111: 462–468.
- [10] 董瑾, 董娟, 梅英杰, 等. 气相色谱-质谱联用法测定肉制品中的4种N-亚硝胺类[J]. *食品安全导刊*, 2016, (12): 146–147.
- Dong J, Dong J, Mei YJ, *et al.* The determination of four N-nitrosamines in meat products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin Food Saf Mag*, 2016, (12): 146–147.
- [11] Jira WA GC/MS method for the determination of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in smoked meat products and liquid smokes [J]. *Eur Food Res Technol*, 2004, 218(2): 208–212.
- [12] 王立, 汪范正. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- Wang L, Wang YZ. Sample processing and chromatographic analysis [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2006.
- [13] 余建新, 胡小钟, 林雁飞, 等. 液相色谱-串联质谱联用法测定蜂蜜及水产品中硝基咪唑类抗生素代谢物残留量[J]. *分析科学学报*, 2004, 20(4): 382–384.
- Yu JX, Hu XZ, Lin YF, *et al.* High-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of the metabolites of nitrofurant antibiotics in honey and shrimp [J]. *J Anal Sci*, 2004, 20(4): 382–384.
- [14] Cheng KW, Chen F, Wang MF. Heterocyclic amines chemistry and health [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2006, 50(12): 1150–1170.
- [15] 吕美, 曾茂茂, 陈洁. 烹调肉制品中杂环胺的检测技术和控制手段研究进展[J]. *食品科学*, 2011, 32(13): 345–349.
- Lv M, Zeng MM, Chen J. Research progress of detection technologies and control measures for heterocyclic amines in cooked meat [J]. *Food Sci*, 2011, 32(13): 345–349.
- [16] 林翠苹. 肉制品中杂环胺的LC-MS/MS检测方法的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- Lin CP. Study on simultaneous determination of heterocyclic aromatic amines in meat products by LC-MS/MS[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2012.
- [17] Herrmann SS, Duedahl-Olesen L, Granby K. Simultaneous determination of volatile and non-volatile nitrosamines in processed meat products by liquid chromatography tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionisation and electrospray ionisation [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1330(4): 20–29.
- [18] 孙亚军, 廖建萌, 雷晓凌, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定虾仁中八种生物胺[J]. *食品工业*, 2015, (3): 273–277.
- Sun YJ, Liao JM, Lei XL, *et al.* Simultaneous determination of eight biogenic amines in shrimp by LC-MS/MS [J]. *Food Ind*, 2015, (3): 273–277.
- [19] 蔡成岗, 张慧, 王智敬, 等. 食品中生物胺及其检测方法研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(10): 153–156.
- Cai CG, Zhang H, Wang ZM, *et al.* Research on food biogenic amines and advances of analysis of methods [J]. *Food Res Dev*, 2009, 30(10): 153–156.
- [20] Chiu TC, Lin YW, Huang YF, *et al.* Analysis of biologically active amines by CE. [J]. *Electrophoresis*, 2006, 27(23): 4792–4807.
- [21] 干宁, 李天华, 王鲁雁, 等. 胶束电动毛细管色谱检测鱼肉中的七种生物胺[J]. *色谱*, 2007, 25(6): 934–938.
- Gan N, Li TH, Wang LY, *et al.* Determination of seven biogenic amines in fish using micellar electrokinetic capillary chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25(6): 934–938.
- [22] Li T, Xie H, Fu Z. Micellar electrokinetic chromatography-chemiluminescent detection of biogenic amines using N-(4-aminobutyl)-N-ethylsoluminol as derivatization reagent and trivalent copper chelate as chemiluminescence enhancer [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 719(6): 82–86.
- [23] Xue G, Homing PA, Yeung ES. Multiplexed capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography with internal standardization [J]. *Anal Chem*, 1999, 71(14): 2642–2649.
- [24] 易丽娟, 赵晓娟, 白卫东. 食品中生物胺检测方法的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(14): 197–201.
- Yi LJ, Zhao XJ, Bai WD. Research progress in determination methods of biogenic amines in food [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(14): 197–201.
- [25] Pacáková V, Štulík K, Jiskra J. High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 754(1/2): 17–31.
- [26] 王硕, 刘广福, 孙蕊, 等. 离子色谱法测定肉制品中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. *食品科技*, 2014(2): 302–305.
- Wang S, Liu GF, Sun R, *et al.* Determination of nitrate and nitrite in meat products by ion chromatography [J]. *Food Sci Technol*, 2014(2): 302–305.
- [27] 孟祥平, 张普查. 食品中生物胺检测方法与控制技术的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2014, (5): 133–136.
- Meng XP, Zhang PC. Development of determination methods and control technology of biogenic amines in food [J]. *Food Res Dev*, 2014, (5): 133–136.
- [28] Knopp D, Seifert M, Väänänen V, *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated water and soil samples by

- immunological and chromatographic methods. [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(10): 2035–2041.
- [29] 魏萌. 越橘特征成分分析及其对肉制品中亚硝酸盐和亚硝胺抑制作用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- Wei M. Study on Vaccinium ingredients and its effect on the inhibition of nitrite and nitrite amines in meat [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [30] Drabik-Markiewicz G, Dejaegher B, De-Mey E, *et al.* Evaluation of the influence of proline, hydroxyproline or pyrrolidine in the presence of sodium nitrite on N-nitrosamine formation when heating cured meat [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 657(2): 123–130.
- [31] 马偲珍, 高艳芹, 黄宗海, 等. 体外模拟腌肉制品中亚硝胺形成条件及机理的研究[J]. *食品科技*, 2007, 32(2): 118–122.
- Ma LZ, Gao YQ, Huang ZH, *et al.* Research of formation conditions and mechanism of nitrosamine in the stimulant brawn system [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 32(2): 118–122.
- [32] Fiddler W, Pensabene JW, Gates RA. Nitrosamine formation and penetration in hams processed in elastic rubber nettings: N-nitrosodibutylamine and N-nitrosodibenzylamine [J]. *J Agric Food Chem*, 1995, 43: 1919–1922.
- [33] 刘彩红. 发酵芹菜粉替代亚硝酸盐在亚硝化反应体系及腌肉制品中的作用效果研究[D]. 天津: 天津农学院, 2015.
- Liu CH. The study of effect of fermentation celery powder instead of nitrite in the nitrosation reaction system and cured meat [D]. Tianjin: Tianjin Agricultural University, 2015.
- [34] 朱英莲, 李沛瑶. 戊糖乳杆菌替代亚硝酸盐发色效果的研究[J]. *食品科技*. 2014, 39(5): 120–124.
- Zhu YL, Li PY. The effect of curing agent of *Lactobacillus pentoseus* [J]. *Food Sci Technol*. 2014, 39(5): 120–124.
- [35] Arihara K, Kushida H, Kondo Y, *et al.* Conversion of metmyoglobin to bright red myoglobin derivatives by chromobacterium violaceum, kurthia sp, and lactobacillus fermentum JCM 1173 [J]. *J Food Sci*, 2000, 58(1): 38–42.
- [36] Li PJ, Kong BH, Chen Q, *et al.* Formation and identification of nitrosylmyoglobin by *Staphylococcus aylosus* in raw meat batters: A potential solution for nitrite substitution in meat product [J]. *Meat Sci*, 2013, (93): 67–72.
- [37] 史智佳, 臧明伍, 王宇, 等. 肉制品中减少亚硝酸盐添加量的方法及存在的问题[J]. *食品工业科技*, 2011, (8): 418–422.
- Shi ZJ, Zang MW, Wang Y, *et al.* Methods and problems of reducing nitrite addition in meat products [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, (8): 418–422.
- [38] 游刚, 吴燕燕, 李来好, 等. 添加复合乳酸菌再发酵对腌干鱼肉微生物、亚硝酸盐和亚硝胺的影响[J]. *南方水产科学*, 2015, 11(4): 109–115.
- You G, Wu YY, Li LH, *et al.* Effect of inoculating compound lactic acid bacteria on microbial, nitrites and nitrosamines of salted fish [J]. *South China Fish Sci*, 2015, 11(4): 109–115.
- [39] 张健斌, 马偲珍, 孔保华, 等. 香辛料对二甲亚硝胺形成的抑制作用[J]. *食品与机械*, 2008, 24(2): 93–96.
- Zhang JB, Ma LZ, Kong BH, *et al.* Inhibitory effect of extract of some spices and herbs on formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) [J]. *Food Mach*, 2008, 24(2): 93–96.
- [40] 李暮春. 风干肠中亚硝胺的动态变化及控制研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2014.
- Li MC. The formation and control of nitrosamines in harbin dry sausages [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2014
- [41] Wei FX, Xu G, Zhou G, *et al.* Irradiated Chinese rugao ham: Changes in volatile N-nitrosamine biogenic amine and residual nitrite during ripening and post ripening [J]. *Meat Sci*, 2009, 81(3): 451–455.
- [42] 郑立红, 孟军, 张建才, 等. 原花青素、抗坏血酸、蒜泥对低温香肠NaNO<sub>2</sub>残留量的影响[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(4): 129–133.
- Zheng LH, Meng J, Zhang JC, *et al.* Effect of proanthocyanidin and ascorbic acid and garlic on sodium nitrite residue in low-temperature sausage [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2011, 11(4): 129–133.
- [43] Choisy Y, Chung MJ, Lee SJ, *et al.* N-nitrosamine inhibition by strawberry, garlic, kale, and the effects of nitrite-scavenging and N-nitrosamine formation by functional compounds in strawberry and garlic [J]. *Food Control*, 2006, 18(5): 485–491.
- [44] Liao GZ, Wang GY, Xu XL, *et al.* Effect of cooking methods on the formation of heterocyclic aromatic amines in chicken and duck breast [J]. *Meat Sci*, 2010, 85(1): 149–154.
- [45] Balogh Z, Gray JI, Gomaa EA, *et al.* Formation and inhibition of heterocyclic aromatic amines in fried ground beef patties [J]. *Food Chem Toxicol*, 2000, 38(5): 395–401.
- [46] Borgen E, Solyakov A, Skog K. Effects of precursor composition and water on the formation of heterocyclic amines in meat model systems [J]. *Food Chem*, 2001, 74(1): 11–19.
- [47] Turesky RJ. Formation and biochemistry of carcinogenic heterocyclic aromatic amines in cooked meats [J]. *Toxicol Lett*, 2007, 168(3): 219–27.
- [48] 陈炎, 蔡克周, 杨潇, 等. 外源成分对肉制品中杂环胺抑制效果的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(23): 329–333.
- Chen Y, Cai KZ, Yang X, *et al.* Inhibition of heterocyclic aromatic amines in meat products by exogenous components: A review [J]. *Food Sci*, 2015, 36(23): 329–333.
- [49] 姚瑶, 彭增起, 邵斌, 等. 20种市售常见香辛料的抗氧化性对酱牛肉中杂环胺含量的影响[J]. *中国农业科学*, 2012, 45(20): 4252–4259.
- Yao Y, Peng ZQ, Shao B, *et al.* Effects of the antioxidant capacities of 20 spices commonly consumed on the formation of heterocyclic amines in braised sauce beef [J]. *Sci Agric Sin*, 2012, 45(20): 4252–4259.
- [50] 杨潇, 蔡克周, 卢进峰, 等. 烟熏液对卤煮牛肉中9种杂环胺含量的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(21): 68–72.
- Yang X, Cai KZ, Lu JF, *et al.* Effect of liquid smoke on the contents of nine heterocyclic amines in stewed beef [J]. *Food Sci*, 2014, 35(21): 68–72.
- [51] Melo A, Viegas O, Petisca C, *et al.* Effect of beer/red wine marinades on the formation of heterocyclic aromatic amines in pan-fried beef [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(22): 10625–10632.
- [52] Sinh AR, Knize MG, Salmon CP, *et al.* Heterocyclic amine content of pork products cooked by different methods and to varying degrees of doneness [J]. *Food Chem Toxicol*, 1998, 36(4): 289–297.
- [53] Cheng K W, Chen F, Wang M. Inhibitory activities of dietary phenolic compounds on heterocyclic amine formation in both chemical model system and beef patties [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2007, 51(8): 969–976.
- [54] Wong D, Cheng KW, Wang M. Inhibition of heterocyclic amine formation by water-soluble vitamins in Maillard reaction model systems and beef patties [J]. *Food Chem*, 2012, 133(3): 760–766.
- [55] Balogh Z, Gray JI, Gomaa EA, *et al.* Formation and inhibition of

- heterocyclic aromatic amines in fried ground beef patties [J]. *Food Chem Toxicol*, 2000, 38(5): 395–401.
- [56] Sinha R, Rothman N, Salmon CP, *et al.* Heterocyclic amine content in beef cooked by different methods to varying degrees of doneness and gravy made from meat drippings. [J]. *Food Chem Toxicol*, 1998, 36(4): 279.
- [57] Sabally K, Sleno L, Jauffrit J A, *et al.* Inhibitory effects of apple peel polyphenol extract on the formation of heterocyclic amines in pan fried beef patties. [J]. *Meat Sci*, 2016, 117: 57.
- [58] 赵冰, 任琳, 李家鹏, 等. 传统肉制品中多环芳烃来源和检测方法研究进展[J]. *肉类研究*, 2012, (6): 50–53.  
Zhao B, Ren L, Li JP, *et al.* Research progress in sources and determination methods for polycyclic aromatic hydrocarbons in traditional meat products [J]. *Meat Res*, 2012, (6): 50–53.
- [59] 岳敏. 多环芳烃的危害与防治[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2005, 24(3): 40–45.  
Yue M. Killer of health—polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *J Capital Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2005, 24(3): 40–45.
- [60] Gemma P, Rorer MC, Victoria C, *et al.* Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, hexachlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbons in various foodstuffs before and after cooking [J]. *Food Chem Toxicol*, 2009, 47: 709–715.
- [61] Chen J, Chen S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons by low density polyethylene from liquid model and roasted meat [J]. *Food Chem*, 2005, 90(3): 461–469.
- [62] 马美湖, 陈力力. 无烟熏新工艺降低腌腊熏肉制品中 3,4-苯并(a)芘残留量的研究[J]. *食品科学*, 2003, 24(8): 2933.  
Ma MH, Chen LL. Using smokeless smoking to cut down content of carcinogenic 3,4-benzopyrene from traditional cured meat product [J]. *Food Sci*, 2003, 24(8): 2933.
- [63] 汪敏. 无甲醛无 3,4-苯并芘中式香肠液熏技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.  
Wang M. Study on the liquid smoking technology of Chinese sausage with no formaldehyde and 3,4-benzopyrene [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2014.
- [64] 刘景, 任婧, 孙克杰. 食品中生物胺的安全性研究进展[J]. *食品科学*, 2013, 34 (5): 322–326.  
Liu J, Ren J, Sun KJ. Safety of biogenic amines in foods [J]. *Food Sci*, 2013, 34 (5): 322–326.
- [65] 钟建军. 食品生物胺高效液相色谱分析技术的系统研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.  
Zhong JJ. Studies on the high-performance liquid chromatography techniques for biogenic amine [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [66] 通力嘎, 靳志敏, 段艳, 等. 发酵香肠中生物胺含量影响因素的研究进展[J]. *肉类研究* 2009, 26(4): 36–38.  
Tong LG, Jin ZM, Duan Y, *et al.* Review on influencing factors of biogenic amines content in fermented sausages [J]. *Meat Res*, 2009, 26(4): 36–38.
- [67] 王德宝, 赵丽华, 靳志敏, 等. 恒温干燥对发酵羊肉干品质和生物胺的影响[J]. *食品工业*, 2014, (12): 151–153.  
Wang DB, Zhao LH, Jin ZM, *et al.* Effect of constant temperature drying on quality and biogenic amines of dried and fermented mutton [J]. *Food Ind*, 2014, (12): 151–153.
- [68] 孙霞, 杨勇, 巩洋, 等. 市售四川香肠中生物胺含量比较分析[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(10): 147–151.  
Sun X, Yang Y, Gong Y, *et al.* Comparative analysis of biogenic amines content in Sichuan-style sausage [J]. *Food Ferment Ind*, 2015, 41(10): 147–151.
- [69] 高文霞, 孙宝忠, 杨军. 发酵剂菌种对干发酵香肠组胺形成及其含量的影响[J]. *肉类研究*, 2007, 96(2): 33–36.  
Gao WX, Sun BZ, Yang J. Effects of strains on the formation and content of histamine of dry fermented sausages [J]. *Meat Res*, 2007, 96(2): 33–36.

(责任编辑: 姜姗)

## 作者简介



张苏苏, 硕士研究生, 主要研究方向为肉制品加工理论与技术。

E-mail: zsssusuzhang@163.com



周亚军, 教授, 主要研究方向为肉科学及加工新技术。

E-mail: zhouruyilang@163.com