

发酵食品中生物胺检测技术研究进展

张殿伟¹, 张玉华¹, 马元辰¹, 王胜男¹, 廖永红^{1*}, 王凤寰¹, 刘慧琳²

(1. 北京工商大学轻工科学技术学院, 北京 100048; 2. 北京工商大学食品与健康学院, 北京 100048)

摘要: 生物胺作为一类具有生物活性的小分子含氮化合物, 是发酵食品中常见的代谢物之一, 过量摄入会引起呼吸困难、心悸等不良反应, 而在食品发酵过程中, 由于原料中蛋白质含量高, 且发酵微生物能够产生蛋白酶和氨基酸脱羧酶等因素, 导致生物胺的产生和积累。同时生物胺与食品腐败密切相关, 其含量可作为衡量食品质量和新鲜度的指标, 因此, 发酵食品中生物胺的定性和定量检测技术非常重要。本文综述了国内外目前针对发酵食品中生物胺的检测技术, 分析其优缺点, 并探讨了生物胺检测技术的发展趋势, 为发酵食品中生物胺的检测提供技术基础和方法依据。

关键词: 发酵食品; 生物胺; 检测技术; 色谱; 传感器

Research progress in detection technology of biogenic amines in fermented foods

ZHANG Dian-Wei¹, ZHANG Yu-Hua¹, MA Yuan-Chen¹, WANG Sheng-Nan¹,
LIAO Yong-Hong^{1*}, WANG Feng-Huan¹, LIU Hui-Lin²

(1. School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Biogenic amines, as a class of biologically active low-molecule nitrogenous compounds, are one of the common metabolites in fermented foods. Excessive intake can cause adverse reactions such as respiratory difficulties and palpitations. In the process of food fermentation, biogenic amines are produced and accumulated due to the high protein content in the raw materials and the ability of fermentation microorganisms to produce proteins and amino acid decarboxylase and other factors. Meanwhile, biogenic amines are closely related to food spoilage, and their content can be used as an indicator of food quality and freshness. Therefore, the qualitative and quantitative detection technology of biogenic amines in fermented foods are very important. This paper reviewed the current detection techniques for biogenic amines in fermented foods at domestic and abroad, analyzed their advantages and disadvantages, and discussed the development trend of biogenic amines detection technology, which provides technical basis and method basis for the detection of biogenic amines in fermented foods.

KEY WORDS: fermented foods; biogenic amines; detection techniques; chromatographic; sensors

0 引言

生物胺是一类广泛存在于各类食品中的小分子含氮

有机化合物的总称, 其在食品中通常是由原料中各种氨基酸在脱羧酶的催化下, 通过脱羧基作用而形成的一类化合物, 例如组氨酸、赖氨酸、色氨酸、酪氨酸以及苯丙氨酸

基金项目: 国家自然科学基金项目(32272413)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32272413)

*通信作者: 廖永红, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品发酵技术, 食品安全检测与控制。E-mail: liaoyh@th.btbu.edu.cn

*Corresponding author: LIAO Yong-Hong, Master, Professor, School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, No.11, Fucheng Road, Haidian District, Beijing 100048, China. E-mail: liaoyh@th.btbu.edu.cn

可通过脱羧基作用分别生成组胺、色胺、酪胺以及苯乙胺。根据生物胺的化学结构, 可以将其分为脂肪族胺、芳香族胺和杂环胺(图 1)^[1]。

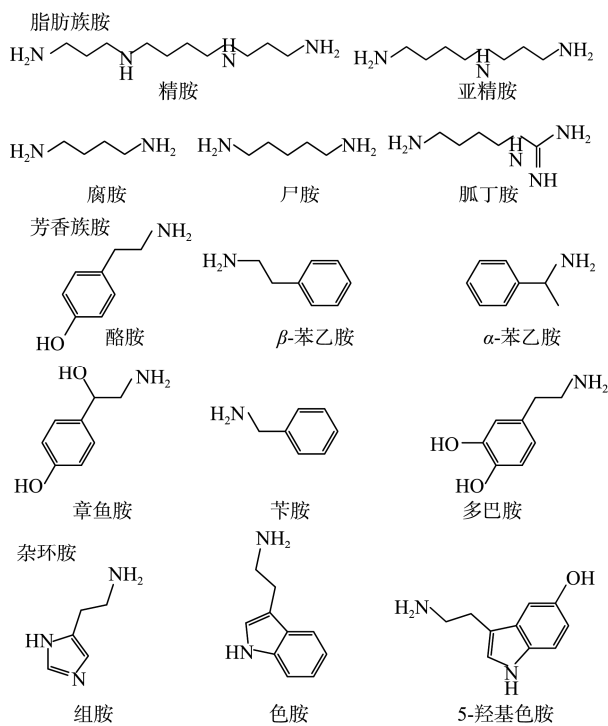


图 1 常见的 14 种生物胺的分类和结构
Fig.1 Common classification and structure of 14 kinds of biogenic amines

生物胺广泛存在于动、植物以及微生物体内, 在其正常新陈代谢过程中会产生少量生物胺。除此之外, 生物胺也广泛存在于多种食品中, 尤其是发酵食品^[2]。生物胺在人和动物体内有着重要的生理功能, 其可作为合成荷尔蒙、核苷酸以及蛋白质等生物活性分子的前体物质。少量生物胺对机体是有益的, 但超过一定量的生物胺会导致一些不良的生理反应, 严重时甚至危及生命, 在食品中含量过高的生物胺会影响食品品质, 并给消费者造成不良的味觉感受和健康危害^[3]。由于不同食品中生物胺的种类和含量存在差异, 因此针对某类食品制定相应的限量标准存在困难, 部分国家及地区根据食物的特征给出了部分限量标准(表 1)^[4-5]。

1 发酵食品中的生物胺及其形成过程

发酵食品在其生产过程中生物胺的产生以及积累源于原料及发酵过程, 常见的生物胺生物合成路径有两种(图 2): 一是通过食品原料中醛酮类化合物转氨作用产生; 二是发酵微生物产生氨基酸脱羧酶的脱羧作用产生。发酵食品是经发酵菌种或环境微生物发酵加工所制成, 这些微生物在生长代谢过程中不仅会合成能够分解蛋白质的酶, 还会产生氨基酸脱羧酶, 导致发酵食品中生物胺的产生和积累。发酵食品中的生物胺主要是由第二种途径产生。该途径产生生物胺需要两个条件: 1)具有蛋白质、游离的氨基酸或者具有生物活性的蛋白酶和肽酶以提供生成生物胺的前体物质。2)具有能够产生分泌氨基酸脱羧酶的微生物及其微生物生长代谢、产酶以及氨基酸脱羧酶发挥生理活性的环境条件等。

表 1 部分国家或地区对不同产品中生物胺的限量标准
Table 1 Limit standards for biogenic amines in different products in some countries or regions

国家或地区	种类	水产品/(mg/kg)	酒精产品/(mg/L)	食品/(mg/kg)	发酵食品/(mg/kg)
欧盟	组胺	100	2	100	腌制鱼/鱼罐头: 200
	酪胺	—	—	100~800	—
美国	组胺	新鲜鱼类: 50	—	50	腌制鱼/鱼罐头: 50
	酪胺	水产品: 100	—	—	—
斯洛伐克	组胺	鱼及其制品: 200	啤酒: 20	—	—
	酪胺	—	—	—	奶酪: 200
荷兰	组胺	—	葡萄酒: 3.5	肉制品: 100~200	—
捷克	组胺	—	—	肉制品: 100~200	—
澳大利亚	组胺	200	葡萄酒: 10	—	鱼罐头: 200
瑞士	组胺	—	葡萄酒: 10	—	—
法国	组胺	—	葡萄酒: 8	—	—
德国	组胺	—	葡萄酒: 2	—	—
加拿大	组胺	—	—	—	200
印尼	组胺	—	—	—	100
中国	组胺	青皮红肉鱼类: 400	—	—	—
		其他海水鱼: 200			
上海	组胺	—	—	—	发酵肉制品: 100

注: —表示未有相关规定或未报导。

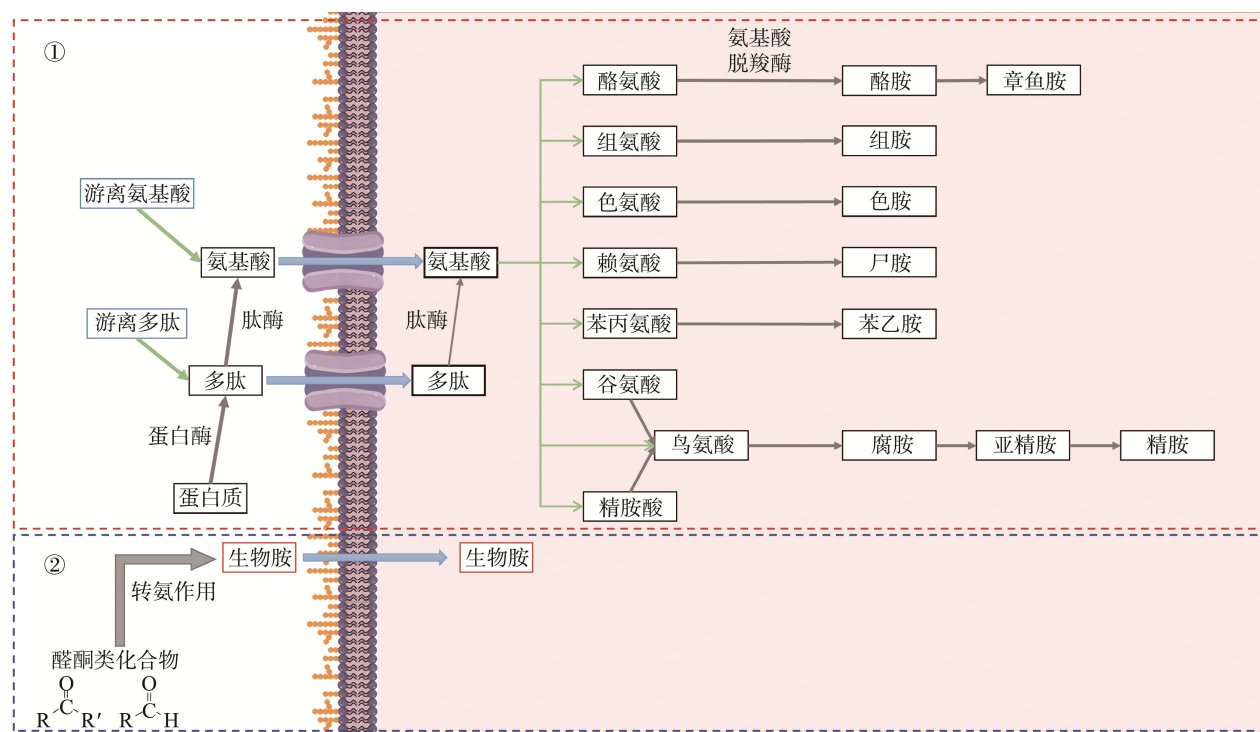


图 2 生物胺的生物合成路径
Fig.2 Biosynthetic pathways of biogenic amines

发酵食品的原料中通常含有较多的蛋白质、多肽等,并且常见的发酵微生物如酵母、乳酸菌以及毛霉等都可以其生长过程中将蛋白质分解为多肽以及氨基酸,其中部分产胺微生物能够在氨基酸的代谢过程中产生生物胺^[6],由于不同的发酵食品中使用的发酵菌种或环境微生物的差异,因此导致产生生物胺的种类和含量也不完全相同^[7]。此外,大多数发酵食品的工艺条件、温度和环境都适合发酵微生物的生长代谢,因此对于传统的发酵食品,其自然发酵体系的开放性、发酵菌群的多样性,往往难以避免生物胺的产生和积累。目前,国内外对发酵食品中生物胺的产生和积累已有大量研究和报道,认为生物胺在发酵食品中是普遍存在的^[8-9],随着发酵食品消费市场的逐渐扩大,为了保障消费者健康、促进发酵食品行业发展,开发发酵食品中生物胺快速、准确的检测技术以及对生物胺的产生和积累进行防控是非常有必要的。

2 发酵食品中生物胺的检测方法

2.1 色谱法

2.1.1 基于高效液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)是利用不同组分在固定相和流动相之间分配系数不同,经过反复多次分配实现分离,通过合适的检测器

检测出具有不同保留时间的物质,由于其检测结果准确、重复性好,广泛应用于生物、化学、环境以及食品领域中的物质检测,是目前检测生物胺常用的方法之一,也是GB 5009.208—2016《食品安全国家标准 食品中生物胺的检测》中推荐的方法。但由于部分生物胺,尤其是脂肪族生物胺没有理想的紫外吸收和荧光发色基团,无法直接使用紫外检测器或荧光检测器进行检测,因此使用这类检测器之前需要对样品进行衍生化处理,利用衍生剂与生物胺相结合以引入生色基团或荧光基团便于检测器的检测。GB 5009.208—2016中使用丹磺酰氯对试样溶液进行衍生化处理,除此之外还可以使用苯甲酰氯、邻苯二甲酰氯等作为衍生试剂对生物胺进行衍生化处理。闵盛等^[10]在国家标准方法的基础上,改进了提取和衍生方法,同时使用Phenomenex Kinetex色谱柱代替传统的C₁₈色谱柱,在20 min内可实现8种生物胺(色胺、β-苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺、亚精胺和精胺)的分离,8种生物胺的线性范围在5.00~250 mg/L,检出限为0.004~0.021 mg/kg,回收率在80.4%~95.6%。张殿伟等^[11]采用5%的三氯乙酸作为提取剂,同时使用丹磺酰氯衍生,在37 min内能够对发酵肉制品中的8种生物胺进行分离,检出限为0.03~0.21 mg/kg,加标回收率为83.34%~111.4%。表2总结了近几年基于HPLC检测发酵食品中生物胺的部分文献报道。

表 2 基于 HPLC 检测发酵食品中生物胺
Table 2 Detection of biogenic amines in fermented foods based on HPLC

样品	生物胺	检测器	提取剂	衍生试剂	检出限	定量限	回收率	参考文献
发酵肉制品	色胺、 β -苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、章鱼胺、酪胺、亚精胺、精胺	光电二极管阵列检测器	三氯乙酸	丹磺酰氯	0.2~0.5 mg/kg	0.5~1.5 mg/kg	85%~107% 89%~114%	[12]
发酵食品	色胺、苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺、亚精胺	荧光检测器	—	丹磺酰氯	1.15~29.08 mg/L	3.84~96.91 mg/L	65%~100.46%	[13]
发酵乳制品、酒类、香肠等	色胺、苯乙胺、组胺、尸胺、己二胺、酪胺、精胺	FLD	三氟乙酸	2-(11H-苯[a]咔唑)乙基氯甲酸酯	0.0011~0.0078 mg/L	0.0035~0.0261 mg/L	—	[14]
黄酒、白酒	色胺、 β -苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺、亚精胺、盐酸吡哆胺、精胺	紫外可见吸收检测器	—	丹磺酰氯	0.02~0.22 mg/L	0.067~0.73 mg/L	83.30%~114.70%	[15]
发酵酒类	酪胺、苯乙胺、组胺、腐胺、尸胺、色胺、亚精胺	UVD	盐酸	丹磺酰氯	0.01~0.06 mg/L	0.04~0.20 mg/L	79.0%~109.0%	[16]
发酵酱油	组胺、色胺、章鱼胺、 β -苯乙胺、腐胺、酪胺、尸胺、亚精胺、精胺	UVD	—	4-氟-3-硝基三氟甲苯	0.013~0.089 mg/L	0.039~0.267 mg/L	92.69%~101.44%	[17]
鱼罐头和酱油等	组胺	FLD	硝酸/乙腈	邻苯二甲醛	0.01889 mg/L	0.05557 mg/L	91.4%~117.9%	[18]
发酵食品	组胺、腐胺尸胺	FLD	高氯酸	荧光胺	0.39~0.91 mg/kg	1.52~5.63 mg/kg	81.0%~108.7%	[19]

注:—代表参考文献中未提及。

目前, HPLC 仍是对发酵食品中生物胺检测的主要方法, 除此之外一些研究使用配备质谱的液相仪器对生物胺进行检测, 利用串联质谱将组分分子转化生成带电离子, 并根据质荷比(m/z)的不同进行检测。利用串联质谱检测发酵食品中的生物胺相比于传统的 HPLC 有着更大的优势, 在检测过程中能够对结构类似的生物胺进行更加准确的定性定量分析, 同时可以减小基质对结果的干扰。靳克林等^[20]以 5% 高氯酸作为提取剂, 通过冰浴超声提取样品中的生物胺, 利用高效液相色谱-串联质谱法对样品中 5 种生物胺进行检测, 在检测过程中无需对提取液进行衍生化处理, 检测谱图表明 5 种生物胺在 8 min 内得到了有效分离, 其中尸胺、腐胺和酪胺在 0.01~1 mg/L 浓度范围内相关系数 $R^2 \geq 0.993$, 组胺和色胺在 0.001~0.1 mg/L 浓度范围内相关系数 $R^2 \geq 0.996$, 平均回收率在 85.9%~103.7%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 3.2%~8.9%, 均满足对生物胺的检测规定。虞太六^[21]同样使用液相色谱-串联质谱法检测发酵肉和发酵蔬菜中生物胺的含量, 对尸胺、腐胺、酪胺、组胺和色胺的检出限为 0.00160~0.00226 mg/kg, 定量限为 0.00821~0.18200 mg/kg, 加标回收率在 79.0%~98.0%, 同时采用该方法对 10 种发酵肉中 5 种生物胺残留进行测定, 检测结果显示在发酵肉制品中均含有这 5 种生物胺, 其含量在 39.8~484 mg/kg 不等, 同时也说明该方法的线性范围、准确度以及精密度均满足对发酵肉制品中生物胺的检测。由于质谱可以直接识别生物胺的结构, 过程中不需要衍生化, 但质谱的成本相比于紫外检测器或荧光检测器要高, 且紫外检测器和荧光检测器能够满足对生物胺的检测, 所以在对发酵食品中生物胺的检测使用较少。

液相色谱技术经过数十年的发展早已成为目前高效、成熟和稳定的检测技术之一, 但对于检测生物胺而言, 过程中需要复杂的净化以及衍生过程, 极大地延长了检测所需的时间, 尽管通过与质谱技术联用后, 可以无需衍生就可对生物胺进行定性定量检测, 缩短了检测的时间, 表现出更大的优势, 但还是存在操作复杂、成本高以及仪器昂贵、不便于快速化实时检测等缺点。

2.1.2 基于气相色谱法

气相色谱法与液相色谱原理类似, 适用于可挥发组分的分离检测。由于部分生物胺具有可挥发等特性, 同时在气相色谱(gas chromatography, GC)使用温度之内完全汽化, 因此可以使用气相色谱对样品中部分生物胺进行检测, 如酪胺、组胺以及精胺等。通常利用气相色谱对发酵食品中的生物胺进行检测时会选择氮磷检测器、氢火焰检测器等或者与质谱联用, 王芳等^[22]采用三氯乙酸作为提取剂, 再经过强阳离子交换固相萃取柱净化, 提取腌制肉中的生物胺, 通过气相色谱-氮磷检测器直接测定 5 种生物胺含量, 过程中无需衍生化操作, 该方法对腌肉中生物胺的检测灵敏度较高, 检出限为 0.12~0.32 mg/kg, 样品加标回收率为 78%~96.8%。KAMANKESH 等^[23]开发了一种

基于新型中空纤维电膜微萃取结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测食品中可挥发生物胺的方法, 该方法对组胺、尸胺、酪胺和腐胺的检出限分别为 0.0004、0.0006、0.0007 和 0.0005 mg/kg, 线性范围为 0.0005~10 mg/kg。由于部分生物胺不易挥发且极性较高, 在使用 GC 检测时同样可以使用衍生试剂提高生物胺的检测灵敏度, MUNIR 等^[24]使用气相色谱-氢火焰离子化检测器对鱼制品中 5 种生物胺进行检测, 过程中使用 N,O -双(三甲基硅烷基)乙酰胺和三甲基氯硅烷作为衍生试剂衍生生物胺, 该方法的检出限为 1.20~2.90 mg/L, 每种生物胺的回收率在 98.41%~116.39%。由于部分生物胺在高温下易发生分解, 而 GC 或 GC-MS 进样时需要高温气化样品, 可能导致部分生物胺分解进而影响结果的准确性。

气相色谱同样能够对发酵食品中的生物胺进行准确的定量定性分析, 但由于其机制的限制, 只有部分生物胺可以利用 GC 进行检测, 通常需要与质谱检测器联用应用于发酵食品中, 以达到准确定量检测的目的。不仅如此, GC 同样存在操作复杂、成本高等缺点, 不利于成为一种快速、便捷的检测方法。

2.1.3 基于其他色谱法的检测方法

离子色谱法(ion chromatography, IC)又称为高效离子色谱法, 其分离的原理是基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行可逆交换或分析物溶质对交换剂亲和力的差别而被分离。KOUTI 等^[25]开发了一种基于阳离子交换柱与柱后衍生并串联荧光检测器的方法检测奶酪和腌制牛肉制品中的组胺, 该方法对组胺的检出限为 0.15 mg/kg, 能够满足对食品中组胺的检测, 实际样品回收率在 91.3%~116.9%。赵好等^[26]采用离子色谱-电导检测法快速测定动物源食品中 5 种生物胺(腐胺、尸胺、组胺、亚精胺和精胺), 结果显示在 30 min 内 5 种生物胺可完全出峰, 腐胺和尸胺分离度较差但不影响定量分析, 5 种生物胺的检出限为 2.6~6.5 mg/kg。目前 IC 检测生物胺主要通过抑制电导检测, 但仍有部分生物胺(如酪胺)无法利用电导检测器检测, 因此朱作艺等^[27]建立一种检测肉类产品中生物胺的 IC 方法, 该方法基于阳离子交换柱, 抑制型电导-紫外串联检测肉制品中 7 种生物胺(腐胺、尸胺、组胺、亚精胺、苯乙胺、精胺和酪胺), 通过甲烷磺酸溶液对样品中生物胺进行提取, 利用乙腈去除蛋白, 采用 IonPac CG7 保护柱和 IonPac CS17 分析柱进行分离, 甲基磺酸溶液作为淋洗液进行梯度洗脱, 经过对条件的优化, 最后分离检测结果显示对 7 种生物胺能够达到较好的分离效果, 检出限为 0.35~3.16 mg/kg, 同时在一定浓度范围内有着较好的线性关系, 线性相关系数均大于 0.9990。IC 检测生物胺具有前处理简单以及可以避免或减少衍生化程序等优点, 但样品中的阳离子会对检测结果有一定的影响。

薄层层析法(thin-layer chromatography, TLC)又称薄层色谱法, 利用混合物中各组分在某一物质中的溶解或吸

附能力等亲和作用的不同, 混合物溶液通过该物质, 进行反复多次吸附或分配, 各组分因亲和作用的差异实现分离。TLC 可以实现对混合物质的快速分离、鉴定和半定量研究, 但结果准确度较低。LI 等^[28]通过优化生物胺与丹磺酰氯衍生化的溶剂体系和 pH, 确定了一种检测牛肉制品中生物胺的高效薄层色谱法(high performance thin-layer chromatography, HPTLC), 该方法对生物胺含量的线性范围在 0.5~40 mg/L, 相关系数在 0.980~0.998 之间, 检出限在 0.03~0.37 mg/L, 但部分生物胺存在回收率较低的情况。KOUNNOUN 等^[29]开发了一种简便快速的 TLC 测定鱼制品中组胺的含量, 方法中使用 10%三氯乙酸溶液作为提取剂, 丹磺酰氯作为衍生试剂, 使用硅胶 TLC 板, 氯仿/三乙胺(6:4, V/V)作为流动相, 组胺-丹磺酰氯衍生物斑点通过 365 nm 紫外灯照射, 并通过 BIO-1D 图像处理软件进行定量处理, 该方法对组胺在 6.25~100 mg/kg 有着良好的线性和特异性, 回收率范围在 93%~105%, 检出限和定量限分别为 4.4 mg/kg 和 10.5 mg/kg。除此之外, ZHANG 等^[30]还将纳米材料与 TLC 结合, 通过将茚三酮掺杂于 TiO₂ 纳米颗粒上, 制备一种表面具有茚三酮掺杂的 TiO₂ 纳米颗粒的 TLC 板, 通过与组胺发生比色反应, 形成可视化的色斑进行定量或半定量分析, 该方法对组胺的线性响应范围在 15.0~320.0 mg/kg, 检出限为 5.0 mg/kg, 并利用 HPLC 验证该方法对实际样品中组胺含量测定的结果, 显示该方法对样品中组胺的定量或半定量分析结果是准确可靠的。DERGAL 等^[31]开发了检测鱼制品中多种生物胺的 HPTLC, 该方法能够对实际样品中 6 种生物胺(组胺、腐胺、尸胺、酪胺、精胺和亚精胺)都有较好的检测能力, 在 25~300 mg/kg 有着良好的线性响应($R^2 \geq 0.984$)。TLC 检测生物胺操作简单成本低, 结合新型纳米技术还可实现可视化半定量分析, 但其准确度和重复性较差。

毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)是以高压电场作为驱动力, 以毛细管作为分离通道, 依据样品中各组分之间浓度和分配行为的差异实现分离的一种技术, 通常配合紫外-可见光分光检测器、激光诱导荧光检测器、电化学检测器以及质谱等部分实现对未知物的定性、定量检测。WOŹNIAKIEWICZ 等^[32]建立了一种毛细管电泳耦合质谱检测发酵酒产品中的生物胺的方法, 该方法的检出限为 0.025 mg/L, 回收率为 65%~117%, 通过与 GC-MS 的检测结果相比较, 该方法检出限要高于 GC-MS 法, 但在回收率方面差异不大。CE 技术还可以与纳米技术相结合, OBMA 等^[33]通过水热溶胶-凝胶的方法在二氧化硅毛细管壁修饰一层 SiO₂ 纳米颗粒涂层, 通过分析结果表面, SiO₂ 纳米颗粒涂层可以降低电渗迁移率, 从而提高分离性能。总体来说, CE 检测生物胺前处理简单, 部分方法也不需要衍生化处理, 分离效果也能够满足检测的需求。

总体来说, 色谱法是目前最可靠和成熟的检测方法之一, 已经成为食品、医药、化学以及化工等领域不可或

缺的检测方法。而对于生物胺的检测而言, 色谱法大多数存在操作复杂、分析时间长、价格昂贵等不可忽视的缺点, 无法满足强劲增长的发酵食品消费市场带来的快速检测需求。

2.2 传感器法

2.2.1 电化学生物传感器

电化学生物传感器是由生物敏感元件和信号转换器组成的分析仪器, 一般的电化学传感器是将生物敏感元件固定在电极表面作为分子识别部分, 通过生物敏感元件与目标物质结合形成的浓度信号转化为电压、电流和电阻等可识别的电信号, 从而实现对目标物质的定性、定量分析。LÓPZE 等^[34]基于磷酸钙材料的电化学生物传感器开发了一种用于检测奶酪产品中的酪胺方法, 通过将酶固定于磷酸钙材料中, 在电位改变的条件下实现对酪胺的检测, 该方法在最佳检测条件下对酪胺检出限为 4.85×10^{-8} mol/L, 线性范围为 0.08~2.19 mg/L, 对两种奶酪的平均加标回收率为 $95.5\% \pm 5.8\%$ 和 $96.9\% \pm 7.5\%$ 。除了将酶固定于电极表面实现特异性检测之外, HERRERA-CHACON 等^[35]将分子印迹聚合物(molecular imprinted polymers, MIPs)固定于电极表面实现对组胺的特异性识别检测, 该分子印迹物是通过沉淀聚合法合成的, 在合成过程中加入组胺作为模板分子, 而后通过溶胶-凝胶的方式将聚合物固定于电极表面, 该方法经过 5 min 的富集后对组胺的检出限为 0.19 mg/L, 线性响应范围为 0.5~6.0 mg/L, 同时在对葡萄酒样的检测中表现出良好的结果。DRAZ 等^[36]开发了一种基于固态电位法快速检测酪胺, 用于快速辨别食品腐败程度, 该方法能够在较低的浓度下对酪胺进行定量分析, 其检出限为 7.9 mg/kg, 在对腌制品中酪胺的检测具有良好的回收率, 检测过程中无需对样品进行样品制备、预分离或衍生操作。KHAN 等^[37]通过 3-氨丙基三乙氧基硅烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTES)将 ErGO 结合至电极用于选择性地检测酪胺, 在该项工作中对酪胺的检出限为 1.37×10^{-6} mg/L, 同时线性范围较宽, 位于 $1.37 \times 10^{-4} \sim 1.37 \times 10^{-2}$ mg/L 和 0.137~13.7 mg/L, 在对市售的啤酒等实际样品中酪胺的检测表现出良好的回收率。

电化学传感器是目前快速检测的重要方法之一, 其具有较好的检测灵敏性和检测能力, 结合生物特异性识别元件可以大大提高检测的选择性。但目前多数电化学传感器只能针对某一物质或总量进行定量检测, 对复杂基质中多种生物胺的辨别和检测存在困难, 同时其检测信号的变化需要经过复杂的计算, 不够直观地显示检测结果, 在实际应用时存在不足。

2.2.2 荧光传感器

荧光传感器是基于具有荧光的分子或纳米结构作为发光中心开发的, 通常是根据目标物质与纳米结构或分子结合产生的荧光变化来判断目标物质的浓度, 目标物质与荧光探针结合后会通过电子转移等方式引起荧光探针的荧

光变化,部分还会通过聚集诱导发光、聚集诱导荧光猝灭或者中间猝灭剂等原理产生荧光变化。例如,SHI等^[38]开发了一种基于碳量子点对组胺进行检测的技术,该技术主要是通过生物筛选的方法从噬菌体展示文库中筛选对组胺具有高度特异性的肽,将肽与碳量子点结合形成一种对组胺具有特异性响应的荧光探针,该方法碳量子点荧光可以被肽所猝灭,当检测体系中组胺与肽相互结合时,肽对碳量子点的荧光猝灭作用减弱或消失,通过荧光恢复的程度间接判断体系中组胺的浓度,经过研究表明该方法对组胺的检出限低至 0.013 mg/L,对实际样品中组胺的检出限为 0.013 mg/kg,回收率为 84.37%~109.72%,同时采用 HPLC 对该实验结果进行了验证。目前,荧光纳米传感器常与分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)结合使用,通过制备具有特殊空间结构的 MIPs,而这个特殊空间结构是根据合成时加入的模板分子所决定的,通过功能单体与模板分子之间的共价、非共价和氢键作用结合,最后在交联剂的作用下对聚合物进行固定,形成对模板分子具有特异性结合的 MIPs,这种具有特殊结构的 MIPs 在检测过程中可以对目标物实现高选择性以及较好的荧光响应,如 ZHANG 等^[39]就开发基于碳量子点嵌入共价有机框架(covalent organic framework, COF)的 MIPs 的荧光传感器检测发酵肉制品中色胺的方法,该方法通过本体聚合的方式,以色胺作为模板分子,将碳点作为发光中心嵌入 COF 合成荧光探针,研究表明该探针可在 20 min 内完全吸附检测体系中的色胺,显著缩短了检测时间,同时对色胺浓度的响应范围在 0.025~0.4 mg/kg,检出限仅为 0.007 mg/kg,同时在部分结构类似物的存在下同样可以实现高效识别和检测效果,将该方法用于香肠、火腿和培根等发酵肉制品中色胺的加标回收实验,回收率在 91.42%~119.80%。乔丹^[40]开发了一种基于碳点-MIPs 的酪胺浓度检测试纸,该方法通过溶胶-凝胶法合成酪胺碳点-分子印迹荧光传感试纸条,通过 365 nm 紫外灯照射可肉眼观察到酪胺使试纸条产生

荧光淬灭现象,当酪胺质量浓度在 0.5~10.0 mg/L 有着较好的线性响应,该方法实现了对酪胺的可视化定量判断,同时不需要大型分析仪器。除了基于 MIT 特异性识别之外,KONG 等^[41]开发了基于点击反应的荧光传感器检测腐胺,该方法的检出限为 4.376×10^{-5} mg/L,对啤酒中腐胺的检测结果同样令人满意。ZHANG 等^[42]开发基于上转换纳米颗粒结合磁分离法的多色标记、多重荧光免疫分析法同时检测食品样品中酪胺和组胺,该方法对酪胺和组胺的检出限分别为 0.0001 mg/L 和 0.00001 mg/L,同时使用该方法与 HPLC 同时对猪肉、腌肉等实际样品中酪胺和组胺的含量进行测定,结果显示该方法与 HPLC 结果无明显区别,能够满足测定肉制品、水产品和发酵制品中酪胺和组胺的检测需求。BARROS 等^[43]基于四苯基乙烯衍生物荧光分子探针,通过荧光分子探针与精胺或亚精胺络合使分子内旋转受限产生荧光变化来识别目标物浓度,该方法对精胺和亚精胺的检出限分别为 0.14164 mg/L 和 0.16988 mg/L。HASANOVA 等^[44]开发了一种基于金纳米颗粒的荧光传感器检测鱼罐头中的组胺、酪胺、色胺和 2-苯乙胺,该方法的检出限在 0.000466~0.004341 mg/L 之间,通过对鱼罐头中组胺的加标回收实验表明回收率在 86%~110%之间。

荧光传感器具有高灵敏度、检测耗时短等优点,基于荧光传感器检测发酵食品中生物胺是一种便捷、快速的方法,同时结合 MIT 可以有效避免传统方法中衍生带来的烦琐过程。但目前大多数荧光传感器存在合成过程复杂、产量少等情况,不适合大规模生产使用,同电化学传感器类似,荧光传感器大多数只能针对某一种生物胺或总量进行检测,在面对复杂基质中多种生物胺的辨别和检测存在困难。但这类传感方法在简便的紫外灯或紫外灯箱的协助作用下,可以实现结果可视化展现,是目前乃至未来对发酵食品中生物胺检测的主要发展方向之一。表 3 总结了近年来基于荧光传感器法检测发酵食品中的生物胺。

表 3 基于荧光传感器法检测发酵食品中生物胺
Table 3 Detection of biogenic amines in fermented foods based on fluorescence sensor method

样品	生物胺	传感材料	检出限	回收率	参考文献
发酵猪肉	组胺	S 掺杂碳点-MIPs	0.00527 mg/kg	84.6%~115.3%	[45]
发酵肠	酪胺	量子点-MIPs	0.001 mg/kg	90%~114%	[46]
发酵乳制品	酪胺	o-CDs@MR	0.00137 mg/L	82.5%~105.6%	[47]
发酵奶酪	腐胺、尸胺、精胺、亚精胺、酪胺	MOF (BITSH-1、BITSH-2)	0.02997~0.18425 mg/L	—	[48]
啤酒	酪胺、苯乙胺	荧光适配体	酪胺: 0.00034 mg/L 苯乙胺: 0.00039 mg/L	95.6%~104.2%	[49]
红酒	组胺、酪胺、腐胺	多纳米阵列芯片	组胺: 4.89×10^{-11} mg/L 酪胺: 1.1×10^{-10} mg/L 腐胺: 1.01×10^{-11} mg/L	—	[50]

注: —代表参考文献中未提及; 金属有机框架材料(metal organic framework, MOF)。

2.2.3 比色传感器

比色传感器是基于显色反应生成有色化合物, 再通过朗伯-比尔定律判断体系中目标物浓度。LI 等^[51]开发了基于(Fe, Co)共掺杂 CDs 的过氧化酶活性快速检测腐胺和尸胺的比色法传感器, 在二胺氧化酶的水解作用下, 生物胺分解产生 H_2O_2 , H_2O_2 在(Fe, Co)共掺杂碳点的催化下氧化 3,3',5,5'-四甲基联苯胺, 通过主成分分析将腐胺和尸胺进行区分, 并通过测量体系在 652 nm 处的吸收来判断浓度, 该方法的线性范围为 0.25~10 mg/kg, 在对实际样品的加标回收试验中回收率为 92.8%~115.7%, 经过 HPLC 验证, 该方法对腐胺和尸胺含量的检测是准确的。JANG 等^[52]使用聚二乙炔基水凝胶比色传感器用于检测肉制品中生物胺, 该方法可以实现可视化展示检测结果, 但不能精确定量。CALABRETTA 等^[53]开发了一种用于监测鸡肉中腐胺的比色传感试纸, 该方法采用京尼平作为传感分子, 能够结合生物胺产生水溶性的蓝色颜料, 并通过手机摄像头采集图像进行定量分析, 对腐胺的检出限相当于 8.8151 mg/L。YU 等^[54]开发了一种基于银离子的比色探针并可与肉制品产品包装相结合检测生物胺总量变化, 通过肉眼可明显观察到随着肉制品存放时间变化, 包装材料上的试纸逐渐变深, 这给制备新型具有监测食品品质能力的肉制品包装提供了借鉴。

比色传感器是目前使用最广泛的快速检测方法之一, 但在面对复杂基质时比色法容易被影响从而不能够得到较为准确的结果。与其他两种传感器法类似, 比色法同样存在难以辨别和区分多种生物胺的问题。在没有任何仪器的辅助作用下, 比色法能够快速实现结果的可视化展现, 同样是目前乃至未来对发酵食品中生物胺检测的主要发展方向之一。

2.3 其他方法

基于表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman scattering, SERS)检测生物胺是目前较新的检测方法之一, CHEN 等^[55]基于表面增强拉曼光谱开发分子印迹 $TiO_2@Ag$ 颗粒选择性检测食品中色胺, 通过电磁增强和光诱导电荷转移的协同效应增强拉曼信号, 该方法中在 0.16~1602.21 mg/L 浓度范围内有着较好的线性响应, 检出限为 0.77 mg/L, 利用该方法对猪肉制品在内的数种食品样品中色胺进行回收实验, 回收率在 92.00%~111.40%之间, 同时与 HPLC 的检测结果相对比, 显示基于 SERS 法与 HPLC 的检测结果一致, 同时基于 SERS 法无需衍生化步骤, 检测耗时短。SUN 等^[56]同样是基于 SERS 开发了一种检测液体和气体中腐胺和尸胺的方法, 使用该方法可在 10 min 内完成检测, 对腐胺和尸胺的检出限分别为 2.82×10^{-11} mg/L 和 1.63×10^{-8} mg/L, 在对实际样品中腐胺和尸胺进行加标回收的实验中, 回收率在 92%~156%。基于 SERS 法的检测方法效率高, 速度快, 对单一目标物具有较好的效果, 同时可实现无损检测。

基于酶联免疫吸附试验(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)的检测方法在检测食品中生物胺中同样也有

应用, XU 等^[57]基于 ELISA 法测定发酵食品中组胺的含量, 该基于 ELISA 的检测方法半抑制率(half maximal inhibitory concentration, IC_{50})为 0.0012 mg/L, 检出限, 即 10%抑制率(10% inhibitory concentration, IC_{10}), 为 8.9×10^{-5} mg/L, 回收率在 73.4%~131.0%, 在对奶酪等样品的加标回收实验中均有较高的回收率。SHENG 等^[58]开发了用于检测肉制品和海鲜中酪胺的 ELISA 方法, 利用多克隆抗体建立竞争性间接酶联免疫吸附试验(cilELISA)方法, 该方法 IC_{50} 为 0.2 mg/L, 15%抑制率(15% inhibitory concentration, IC_{15})为 0.02 mg/L, 并与酪氨酸或其他生物胺没有交叉反应, 加标样品中酪胺的平均回收率为 85.6%~102%, 在对实际样品中酪胺的检出限为 1.20 mg/kg。PANG 等^[59]还开了一种基于具有催化活性的新型仿生酶联免疫法测定发酵食品中组胺和色胺含量的方法, 该方法采用 $CuO@AuNP$ 作为标记物, MIPs 作为仿生抗体, 经过条件优化, 该方法对组胺和色胺的检出限分别为 0.04 mg/L 和 0.14 mg/L, 回收率为 89.90%~115.00%。由于生物胺分子质量较小, 在制备出对其有识别作用的生物识别元素过程存在复杂、耗时以及灵敏度不高等不足之处, 目前如何制备出具有高灵敏度的生物识别元素仍是 ELISA 法有待解决的问题之一。

综上所述, 目前对于发酵食品中生物胺的检测主要为色谱法、传感器法以及基于 SERS 和 ELISA 的方法。其中 HPLC 仍是检测发酵食品中生物胺的主流方法, 因其良好的精确性和可重复性等优势被广泛应用, 但其过程复杂、仪器价格昂贵、样品需要衍生以及衍生生产物的不稳定性导致其不能够实现快速化检测; 其他色谱法同样存在上述问题, 不便于现场的快速化检测。相比于色谱法而言, 传感器法就有快速分析的能力, 具有特异性强、前处理简单和耗时短等优势, 是未来快速化检测发酵食品中生物胺的主流方向之一, 但由于发酵食品通常含有复杂的干扰物质以及多种生物胺, 传感器法不能够同时对不同的生物胺进行分析且会存在潜在的干扰信号, 因此如何针对多种生物胺实现多信号多维度的同时响应并且进行区分还需要进行进一步研究。表 4 对不同发酵食品中生物胺检测方法的优缺点进行了总结。

3 发酵食品中生物胺的控制方法

发酵食品中生物胺的产生和积累主要是前文所述的第二种途径导致, 也就是蛋白质、多肽在发酵菌种生长代谢过程中代谢为氨基酸, 这些氨基酸和游离氨基酸再通过脱羧作用进而产生生物胺, 因此目前针对发酵食品中生物胺的控制主要分为调控微生物尤其是产胺菌类的生长繁殖以及促进生物胺代谢两种途径。

在调控微生物生长进而控制生物胺形成方面, 目前主要有物理、化学和生物法。物理法主要是根据生物胺的形成机制调控微生物的生长, 同时采取发酵条件调控、辐照、高压以及 γ 射线等技术干扰微生物的生长代谢, 进而

表 4 不同发酵食品中生物胺的检测方法比较
Table 4 Comparison of different detection methods of biogenic amines in fermented foods

方法	优点	缺点
色谱法	HPLC 稳定性、可重复性好, 分离效果好, 可以一次分析多种生物胺。	前处理烦琐, 需要衍生程序, 增加检测时间; 仪器价格昂贵, 不利于快速化检测。
	HPLC-MS 稳定性、可重复性好, 分离效果好, 无须衍生步骤, 可以一次对多种生物胺进行定性定量分析。	前处理烦琐, 仪器笨重, 价格昂贵, 不利于快速化检测。
	GC/GC-MS 分离效果好, 灵敏度、准确度高, 可以一次对多种生物胺进行定性定量分析。	只适用部分生物胺, 前处理烦琐, 部分需要衍生, 耗时长, 仪器昂贵, 不利于现场快速化检测。
	IC 前处理和过程简单、快速, 通常不需要衍生步骤。	容易受到金属离子的干扰进而影响结果。
	TLC 分析速度快, 设备简单, 操作简单, 成本低。	只能实现半定量分析, 准确度、重复性不高。
	CE 分析过程耗时较短、成本低。	通常结合紫外、荧光检测器或者质谱等, 过程中可能需要衍生, 对样品要求高, 前处理烦琐, 检出限较高等。
传感器法	电化学生物传感器 分析速度快、操作简单, 具有较好的检测灵敏性和检测能力。	多数只能分析单一的生物胺或总量, 无法对多种生物胺进行定性定量分析, 检测信号通常需要经过复杂的计算。
	荧光传感器 操作简便、速度快, 仪器要求低, 通常可借助简便的紫外暗箱实现可视化结果展示。	大多数只能分析单一的生物胺, 缺少多种生物胺的同时辨别检测能力, 合成过程存在产率较少、成功率低等缺点。
	比色传感器 操作简单、分析速度快, 够快速的实现结果的可视化展现。	容易受到食品复杂机制的干扰, 通常只能检测单一的生物胺或者总量。
其他方法	SERS 法 效率高, 速度快, 对单一目标物具有较好的效果, 无损检测。	需要拉曼光谱仪器的支持, 成本较高。
	ELISA 法 操作简单、分析速度快。	特异性抗体制备过程存在复杂、耗时以及灵敏度不高等不足, 价格昂贵。

降低生物胺的产生; 除此之外, 通过包装保鲜技术, 降低微生物繁殖同样可以实现生物胺含量的控制。化学法主要分为抑制微生物生长和抑制氨基酸脱羧酶活性两方面, 通常通过添加防腐剂或天然生物提取物限制脱羧酶的活性或抑制微生物生长^[60]。生物法控制发酵食品中生物胺的形成通常是使用无氨基酸脱羧酶活性的发酵菌种、复合发酵剂以及降解生物胺的菌株, 通过对发酵菌群的改变可以大幅降低生物胺的含量, 但是由于复合发酵菌群的改变往往会影响到最终产品的风味, 因此生物防控方法需要对不同的发酵食品选育适宜的发酵剂, 并且需要进行大量的安全性以及风味保留程度评估^[3]。陈露等^[61]通过对发酵条件的改变进而研究生物胺的变化规律, 得出总体生物胺的含量先增加后降低, 同时发现高盐浓度可以抑制生物胺的产生。宋雪梅等^[62]通过对不同发酵剂对牛乳干酪发酵成熟过程中生物胺的含量进行研究, 表明合理的选取不同的发酵剂可以显著降低发酵过程中产生的生物胺。目前调控微生物生长进而减少生物胺产生的技术已经比较成熟, 但面对不同地区不同的特色发酵产品, 因其发酵菌种的差异还需要进行大量研究工作使发酵产品的风味成分和口感保持不变。

在促进生物胺降解方面, 通常采取添加外源生物胺氧化酶和添加降解生物胺的菌株等方法。这种方法能够大幅度保留风味的优点, 但由于外源生物胺降解酶具有高度的特异性, 因此实施成本较高。添加降解生物胺的菌种可

以降低实施成本, 但需要大量的复配和发酵实验以保证安全性和风味的保留能力^[63]。徐佳敏^[64]将从葡萄酒和白葡萄酒中筛选的生物胺降解菌应用于葡萄酒酿造, 其中两种酒样中总生物胺降解率分别为 31.07%和 41.51%, 同时增加了酒中部分酯类含量, 赋予了一些独特的果香味。赵一睿等^[65]通过在酱菜中分离得到一株脱羧基酶阴性菌株, 将菌株复接回酱菜中显示出良好的胺降解率, 同时考察了该菌株对于其他发酵食品中生物胺的降解能力, 结果显示两种发酵食品中的部分生物胺都有显著的降低。目前, 促进生物胺降解的研究大多为添加降解生物胺的菌株, 该方法相比于添加外源生物胺氧化酶来说具有成本低、方法简单等优点, 但同时也要考虑菌株的安全性。通常研究都会从原有的发酵菌种中筛选具有降解生物胺能力的菌株, 以确保安全性问题以及尽可能地降低风味的损失和改变。

对于发酵食品而言, 食品的独特风味保留程度是对生物胺的控制方法的一个巨大挑战, 通过发酵条件改变、微生物控制或者选育无氨基酸脱羧酶活性的菌株都会对其风味造成一定的影响, 因此还需要针对食品风味进行大量的调整; 而通过添加外源生物胺降解酶和降解生物胺菌群同样存在成本高和风味保留的问题, 因此对于发酵食品中生物胺的控制还需要借助诱变育种和基因工程等技术进一步选育代谢能力和催化能力较好的菌株, 同时还需要针对不同的发酵食品进行合理的发酵菌剂的搭配以便更好地保

留风味, 确保安全性。

4 结论与展望

发酵食品由于特殊风味以及营养价值受到许多消费者的青睐, 同时相关的食品安全问题也被很多消费者所关注。而发酵食品作为生物胺含量较高的食物种类之一, 生物胺含量超标可能会引起严重的食品安全事故, 危及消费者健康, 因此对发酵食品中生物胺进行定性定量检测是非常必要的。本文主要针对发酵食品中生物胺的检测方法进行论述, 目前对于发酵食品中生物胺的检测难点主要在于: 1) 发酵食品基质复杂, 干扰物较多, 在对其中生物胺定性定量检测之前需要通过提取、净化等操作以便于减少干扰物质对检测结果的影响; 2) 大部分生物胺没有理想的紫外吸收和荧光发色基团, 这就导致使用紫外检测器或荧光检测器对其进行检测之前必须经过衍生化处理。而上述问题往往导致对发酵食品中生物胺检测的时间变长、检测费用过高以及回收率偏低等问题, 无法满足消费市场对发酵食品的青睐而带来的快速化检测需求。因此, 建立方便、快捷、准确的检测分析方法测定发酵食品中生物胺含量具有重要意义。

因此, 目前针对发酵食品中生物胺检测技术可以在如下几个方面进行研究: 在原有的检测设备上发展前处理技术, 如提高前处理富集能力, 发展新型固相萃取填充材料提高吸附能力, 减少或避免基质干扰、降低前处理损耗以及缩短处理时间; 不断发展检测技术, 利用结构特异性识别生物胺, 避免检测过程中衍生化程序带来的烦琐处理和损耗, 如使用仿生抗原抗体结合技术, 合成具有特异性识别位点的高聚物以达到高效识别的要求; 针对复杂机制中多种生物胺的检测需求, 如何通过多维度多信号的传感材料实现多种生物胺的辨别和区分; 实现检测结果可视化效果如结合磷光、荧光(碳点、分子探针和 COF 等材料)、比色等传感材料, 在简单仪器协助下实现检测结果可视化, 满足市场对发酵食品中生物胺快速检测的需求, 提升传统发酵食品安全性, 保障消费者健康以及促进发酵食品行业发展。

参考文献

- [1] DOEUN D, DAVAATSEREN M, CHUNG M. Biogenic amines in foods [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2017, 26(6): 1463–1474.
- [2] 林奕楠, 陈树鹏, 余洋洋, 等. 发酵蔬菜中生物胺研究进展[J]. *农产品加工*, 2022, 15: 83–86.
LIN YN, CHEN SP, YU YY, *et al.* Advances in biogenic amines in fermented vegetables [J]. *Farm Prod Process*, 2022, 15: 83–86.
- [3] 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]. *Anim Prod Sci*, 2019, 59(4): 608.
- [4] RUIZ-CAPILLAS C, HERRERO A. Impact of biogenic amines on food quality and safety [J]. *Foods*, 2019, 8(2): 62.
- [5] 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.
- [6] ZHANG LF, SUN MH, HUA CL, *et al.* Research progress on the production, detection and prevention of biogenic amine in fermented food [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(3): 329–339.
- [6] 隋雨萌, 王慧平, 刘嘉琪, 等. 传统发酵食品中基于微生物多样性的生物胺形成研究进展[J/OL]. *食品工业科技*: 1–11. [2023-09-11]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020123>
- [7] SUI YM, WANG HP, LIU JQ, *et al.* Biogenic amine formation based on microbial diversity in fermented foods: A review [J]. *Sci Technol Food Ind*: 1–11. [2023-09-11]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023020123>
- [7] 李东蕊, 刘红霞, 吴剑荣, 等. 豆瓣酱工业发酵过程中生物胺的生成规律[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(9): 78–82.
- [7] LI DR, LIU HX, WU JR, *et al.* The regular pattern of biogenic amine formation during the industrial fermentation of broad bean paste [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(9): 78–82.
- [8] 冉春霞, 陈光静. 我国传统发酵肉制品中生物胺的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(3): 285–294.
- [8] RAN CX, CHEN GJ. Research progress of biogenic amines in Chinese traditional fermented meat products [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, 43(3): 258–294.
- [9] LI KJ, BROUWER-BROLSMA EM, BURTON-PIMENTEL KJ, *et al.* A systematic review to identify biomarkers of intake for fermented food products [J]. *Genes Nutr*, 2021, 16(1): 5.
- [10] 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.
- [10] 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]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2020, 58(5): 607–611.
- [11] 张殿伟, 高月宇, 王金菊, 等. 高效液相色谱法分析发酵肉制品中生物胺[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(9): 256–261.
- [11] ZHANG DW, GAO YY, WANG JJ, *et al.* Determination of biogenic amines in fermented meats by HPLC [J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(9): 256–261.
- [12] 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.
- [12] 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]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(20): 7960–7968.
- [13] ISHIMARU M, MUTO Y, NAKAYAMA A, *et al.* Determination of biogenic amines in fish meat and fermented foods using column-switching high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *Food Anal Method*, 2019, 12(1): 166–175.
- [14] WU HL, LI GL, LIU SC, *et al.* Simultaneous determination of seven biogenic amines in foodstuff samples using one-step fluorescence labeling and dispersive liquid-liquid microextraction followed by HPLC-FLD and method optimization using response surface methodology [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8(3): 685–695.
- [15] 刘慧琳, 赵源, 张瑛, 等. 白酒和黄酒中生物胺的高效液相色谱分析法[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(8): 248–254.
- [15] LIU HL, ZHAO Y, ZHANG Y, *et al.* Determination of biogenic amines in

- Baijiu and Chinese rice by high performance liquid chromatography [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2020, 20(8): 248–254.
- [16] YUE CS, SELVI C, TANG AN, *et al.* Determination of biogenic amines in malaysian traditional wine by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. *Anal Lett*, 2021, 54(12): 1968–1994.
- [17] 于林海. 酱油中生物胺快速检测方法的建立和应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- YU LH. The establishment and application of the rapid detection method of bioamine in soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [18] TSIASIOTI A, TZANAVARAS PD. Selective post-column derivatization coupled to cation exchange chromatography for the determination of histamine and its precursor histidine in fish and oriental sauce samples [J]. *Food Chem*, 2021, 351: 129351.
- [19] 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]. *J Anal Sci*, 2022, 38(6): 751–756.
- [20] 靳克林, 牛宗红, 范传彩, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定食品中的 5 种生物胺[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(9): 1046–1049.
- JIN KL, NIU ZH, FAN CC, *et al.* Determination of 5 biogenic amines in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2022, 32(9): 1046–1049.
- [21] 虞太六. 超高效液相色谱-质谱联用法测定发酵肉和发酵蔬菜中 5 种生物胺[J]. *食品安全导刊*, 2022, 17: 68–70.
- YU TL. Determination of five biogenic amines in fermented meat and fermented vegetables by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2022, 17: 68–70.
- [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.* GC determination of 5 bioamines in bacon with solid phase extraction [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2018, 54(5): 512–515.
- [23] KAMANKESH M, MOHAMMADI A, GHANATI K. Determination of biogenic amines in lighvan cheese using a novel hollow-fibre electromembrane-microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Int J Dairy Technol*, 2021, 74(4): 759–767.
- [24] MUNIR MA, ASSIM Z, AHMAD F, *et al.* Characterisation of biogenic amines in fish collected from Sarawak using gas chromatography [J]. *Borneo J Resour Sci Technol*, 2017, 6(2): 21–27.
- [25] KOUTI E, TSIASIOTI A, ZACHARIS CK, *et al.* Specific determination of histamine in cheese and cured meat products by ion chromatography coupled to fluorimetric detection [J]. *Microchem J*, 2021, 168: 106513.
- [26] 赵好, 查河霞, 赵士权. 离子色谱法快速测定动物源食品中 5 种生物胺[J]. *理化检验-化学分册*, 2017, 53(11): 1345–1347.
- ZHAO H, CHA HX, ZHAO SQ. Rapid determination of five biogenic amines in animal-derived foods by ion chromatography [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2017, 53(11): 1345–1347.
- [27] 朱作艺, 张玉, 王君虹, 等. 离子色谱-抑制电导-紫外串联检测肉类产品中的生物胺[J]. *浙江农业科学*, 2017, 58(4): 572–576.
- ZHU ZY, ZHANG Y, WANG JH, *et al.* Ion chromatography-inhibited conductivity, ultraviolet tandem detection of biogenic amines in meat products [J]. *J Zhejiang Agric Sci*, 2017, 58(4): 572–576.
- [28] LI S, JOHANSSON M, VIDANARACHCHI JK, *et al.* Determination of biogenic amines in aerobically stored beef using high-performance thin-layer chromatography densitometry [J]. *Acta Agric Scand A-Anim*, 2016, 66(4): 199–205.
- [29] KOUNNOUN A, LOUAJRI A, CACCIOLA F, *et al.* Development and validation of a TLC-densitometry method for histamine monitoring in fish and fishery products [J]. *Molecules*, 2020, 25(16): 3611.
- [30] ZHANG YM, YU JS, LAI SY, *et al.* Rapid determination of histamine level in seafood using read-out strips based on high-performance thin layer chromatography modified with self-visualization nanomaterials [J]. *Food Control*, 2021, 122: 107816.
- [31] 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]. *J Aquat Food Prod Technol*, 2023, 32(1): 23–37.
- [32] WOŹNIAKIEWICZ M, WOŹNIAKIEWICZ A, NOWAK PM, *et al.* CE-MS and GC-MS as “green” and complementary methods for the analysis of biogenic amines in wine [J]. *Food Anal Method*, 2018, 11(9): 2614–2627.
- [33] OBMA A, HEMWECH P, PHOOLPHO S, *et al.* Silica nanolayer coated capillary by hydrothermal sol-gel process for amines separation and detection of tyramine in food products [J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 7460.
- [34] LÓPZE MA, REDONDO-GÓMEZ E, LÓPEZ-RUIZ B. Electrochemical enzyme biosensors based on calcium phosphate materials for tyramine detection in food samples [J]. *Talanta*, 2017, 175: 209–216.
- [35] HERRERA-CHACON A, DINC-ZOR S, DEL VM. Integrating molecularly imprinted polymer beads in graphite-epoxy electrodes for the voltammetric biosensing of histamine in wines [J]. *Talanta*, 2020, 208: 120348.
- [36] DRAZ ME, DARWISH HW, DARWISH IA, *et al.* Solid-state potentiometric sensor for the rapid assay of the biologically active biogenic amine (tyramine) as a marker of food spoilage [J]. *Food Chem*, 2021, 346: 128911.
- [37] KHAN MZH, LIU X, ZHU J, *et al.* Electrochemical detection of tyramine with ITO/APTES/ErGO electrode and its application in real sample analysis [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 108: 76–81.
- [38] SHI R, FENG S, PARK CY, *et al.* Fluorescence detection of histamine based on specific binding bioreceptors and carbon quantum dots [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 167: 112519.
- [39] 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]. *Sens Actuators B-Chem*, 2019, 285: 546–552.
- [40] 乔丹. 量子点-分子印迹荧光传感检测食品中的酪胺与杂环胺[D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- QIAO D. Quantum dots-molecular imprinting fluorescence sensing for detection of tyramine and heterocyclic amines in food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2019.
- [41] KONG FN, MU YL, ZHANG X, *et al.* A novel fluorescent probe of

- alkyne compounds for putrescine detection based on click reaction [J]. RSC Adv, 2022, 12(41): 26630–26638.
- [42] ZHANG B, SHENG W, LIU Y, *et al.* Multiplexed fluorescence immunoassay combined with magnetic separation using upconversion nanoparticles as multicolor labels for the simultaneous detection of tyramine and histamine in food samples [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1130: 117–125.
- [43] BARROS M, CEBALLOS S, ARROYO P, *et al.* Spermine and spermidine detection through restricted intramolecular rotations in a tetraphenylethylene derivative [J]. Chemosensors, 2022, 10(1): 8.
- [44] HASANOVA N, ÇELİK SE, APAK R. Dithioerythritol functionalized gold nanoparticles-based fluorometric sensing of biogenic amines in food samples [J]. J Food Compos Anal, 2022, 114: 104837.
- [45] ZHANG DW, WANG YP, XIE JC, *et al.* Ionic-liquid-stabilized fluorescent probe based on S-doped carbon dot-embedded covalent-organic frameworks for determination of histamine [J]. Microchim Acta, 2020, 187: 28.
- [46] ZHANG DW, LIU HL, GENG WT, *et al.* A dual-function molecularly imprinted optopolymer based on quantum dots-grafted covalent-organic frameworks for the sensitive detection of tyramine in fermented meat products [J]. Food Chem, 2019, 277: 639–645.
- [47] MENG GP, ZHANG CZ, DU PY, *et al.* A dual-channel luminescent signal readout nanoprobe for rapid monitoring of biogenic amines in milk and yogurt [J]. Sens Actuators B-Chem, 2022, 357: 131435.
- [48] LEELASREE T, AGGARWAL H. MOF sensors for food safety: Ultralow detection of putrescine and cadaverine in protein rich foods [J]. J Mater Chem C, 2022, 1(6): 2121–2127.
- [49] DUAN N, SONG MQ, MI WY, *et al.* Effectively selecting aptamers for targeting aromatic biogenic amines and their application in aptasensing establishment [J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(48): 14671–14679.
- [50] NGUYEN HTT, LEE S, LEE J, *et al.* Ultrasensitive biogenic amine sensor using an enhanced multiple nanoarray chip based on competitive reactions in an evanescent field [J]. Sens Actuators B-Chem, 2021, 345: 130354.
- [51] LI YF, LIN ZZ, HONG CY, *et al.* Colorimetric detection of putrescine and cadaverine in aquatic products based on the mimic enzyme of (Fe, Co) codoped carbon dots [J]. J Food Meas Charact, 2021, 15(2): 1747–1753.
- [52] JANG S, SON SU, KIM J, *et al.* Polydiacetylene-based hydrogel beads as colorimetric sensors for the detection of biogenic amines in spoiled meat [J]. Food Chem, 2023, 403: 134317.
- [53] CALABRETTA MM, GREGUCCI D, DESIDERIO R, *et al.* Colorimetric paper sensor for food spoilage based on biogenic amine monitoring [J]. Biosensors, 2023, 13(1): 126.
- [54] YU JH, QI J, LI Z, *et al.* A colorimetric Ag^+ probe for food real-time visual monitoring [J]. Nanomaterials, 2022, 12(9): 1389.
- [55] CHEN C, WANG XM, ZHANG YF, *et al.* A molecularly-imprinted SERS sensor based on a TiO_2/Ag substrate for the selective capture and sensitive detection of tryptamine in foods [J]. Food Chem, 2022, 394: 133536.
- [56] SUN JJ, ZHANG ZQ, LI HW, *et al.* Ultrasensitive SERS analysis of liquid and gaseous putrescine and cadaverine by a 3D-rosettelike nanostructure-decorated flexible porous substrate [J]. Anal Chem, 2022, 94(13): 5273–5283.
- [57] XU L, ZHOU J, EREMIN S, *et al.* Development of ELISA and chemiluminescence enzyme immunoassay for quantification of histamine in drug products and food samples [J]. Anal Bioanal Chem, 2020, 412(19): 4739–4747.
- [58] SHENG W, SUN CC, FANG GZ, *et al.* Development of an enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of tyramine as an index of freshness in meat and seafood [J]. J Agric Food Chem, 2016, 64(46): 8944–8949.
- [59] PANG YX, LI S, WANG HB, *et al.* Small-molecular amines fluorescence sensor based on the destruction of an aggregation-induced-emission-active Zn metal-organic framework [J]. J Solid State Chem, 2023, 317: 123451.
- [60] GAO XL, LI C, HE RH, *et al.* Research advances on biogenic amines in traditional fermented foods: Emphasis on formation mechanism, detection and control methods [J]. Food Chem, 2023, 405: 134911.
- [61] 陈露, 马良, 谭红霞, 等. 不同发酵条件下萝卜泡菜生物胺变化规律研究[J]. 中国调味品, 2022, 47(11): 68–74.
- CHEN L, MA L, TAN HX, *et al.* Study on the changes of biogenic amines in radish pickles under different fermentation conditions [J]. China Cond, 2022, 47(11): 68–74.
- [62] 宋雪梅, 宋国顺, 梁琪, 等. 发酵剂对牦牛乳硬质干酪成熟过程中生物胺的影响[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(2): 116–121, 130.
- SONG XM, SONG GS, LIANG Q, *et al.* Effect of starter cultures on the biogenic amines of hard cheese made from yak milk during the ripening [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(2): 116–121, 130.
- [63] SHI CS, LIU MM, ZHAO HF, *et al.* Formation and control of biogenic amines in sufu-a traditional Chinese fermented soybean product: A critical review [J]. Food Rev Int, 2023, 39(3): 1694–1715.
- [64] 徐佳敏. 降解生物胺的苹果酸—乳酸菌筛选及其在葡萄酒酿造中的应用研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
- XU JM. Screening of malolactic bacteria for biogenic amines degrading and its application in wine processing [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [65] 赵一睿, 桑雪, 毕景然, 等. 蚝虾酱中生物胺降解菌的特性及应用[J]. 大连工业大学学报, 2022, 41(1): 1–6.
- ZHAO YR, SANG X, BI JR, *et al.* Characteristics research and application of biogenic amine degrading bacteria in grasshopper sub shrimp paste [J]. J Dalian Polytech Univ, 2022, 41(1): 1–6.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



张殿伟, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品生物技术、食品安全检测与控制。
E-mail: zhangdianwei@btbu.edu.cn



廖永红, 硕士, 教授, 主要研究方向为食品发酵技术、食品安全检测与控制。
E-mail: liaoyh@th.btbu.edu.cn