

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 81 (1990)

**Heft:** 1

**Artikel:** Bestimmung von biogenen Aminen in Lebensmitteln = Determination of biogenic amines in food

**Autor:** Etter, R. / Dietrich, Silvia / Battaglia, R.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982604>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Bestimmung von biogenen Aminen in Lebensmitteln

Determination of Biogenic Amines in Foods

R. Etter, Silvia Dietrich und R. Battaglia\*

Kantonales Laboratorium, Zürich

### Einleitung

Biogene Amine spielen in der Natur eine äusserst vielfältige Rolle, vom Stickstoffreservoir in der Pflanze bis hin zu Hormonen und Neurotransmittern in höheren Lebewesen. Eine umfassende Übersicht der Literatur, insbesondere über das Vorkommen in Lebensmitteln, findet sich bei *Askar* und *Treptow* (1).

Im Lebensmittel liegt die Bedeutung der biogenen Amine in ihrer Entstehung als mikrobielle Stoffwechselprodukte verschiedener Bakterienstämme durch Decarboxylierung freier Aminosäuren. Sie können damit als Verderbsindikatoren für diverse Lebensmittelkategorien dienen. Der Gehalt an biogenen Aminen wird deshalb als Qualitätsindikator herangezogen, so bei Fischen und Fischprodukten (2–4), bei Fleisch und Fleischprodukten (5) und bei Geflügel (6).

Andererseits werden immer wieder relativ mild verlaufende gesundheitliche Störungen, vor allem Kopfschmerzen, beschrieben, die mit Lebensmitteln mit hohen Gehalten an biogenen Aminen in Verbindung gebracht werden können. Zwar sind die toxischen Wirkungen der einen Aromaten enthaltenden Amine wie Histamin, Tyramin, Phenylethylamin und allenfalls Tryptamin bei intravenöser Applikation dokumentiert, Auswirkungen der in den Lebensmitteln üblicherweise vorkommenden Mengen können im kontrollierten Versuch aber selten sauber nachgewiesen werden (7). Klarer scheint die Situation bei Histamin in Fischprodukten, treten doch immer wieder Thonvergiftungen («scomboid poisoning») nach dem Genuss von Thonprodukten zweifelhafter Qualität auf, deren Bild den klinischen Symptomen einer Histaminvergiftung mit Hautrötungen, Kopfschmerzen, Übelkeit, Erbrechen im allgemeinen innerhalb von 2 Stunden nach der Mahlzeit, entsprechen. Diese Symptome werden denn auch mit Antihistaminika erfolgreich bekämpft.

\* neue Adresse: Migros Genossenschaftsbund, Zentrallabor, Zürich

Ein extremer Fall wurde uns vergangenen Sommer unterbreitet: Ein Ehepaar war 2¼ Stunden nach dem Konsum «hausgemachter» Thonkonserven mit den oben beschriebenen Symptomen erkrankt. Eine auf Empfehlung der behandelnden Ärztin in unserem Laboratorium durchgeführte Analyse ergab einen Histamingehalt von 5,1 g/kg, was die beschriebenen Symptome auch bei einer relativ geringen Verzehrsmenge von rund 50 g pro Person zwanglos erklärt.

In der Schweiz gilt für Histamin in Wein ein Toleranzwert von 10 mg/l, in Fisch und Fischprodukten ein Toleranzwert von 100 mg/kg und ein Grenzwert von 500 mg/kg. Konzentrationen anderer biogener Amine sind nicht reglementiert.

Bestimmungen von biogenen Aminen, insbesondere von Histamin, sind besonders seit der Inkraftsetzung der gesetzlichen Regelungen vermehrt gefordert. Dazu sind einfache und verlässliche Analysenmethoden Voraussetzung.

Zur routinemässigen Bestimmung von Tryptamin, Phenylethylamin, Isopentylamin, Putrescin, Cadaverin, Histamin, Tyramin, Spermidin und Spermin vor allem in fermentierten Lebensmitteln wurde deshalb auf der Grundlage der Arbeiten von *Mietz* und *Karmas* (2) unter Einbezug der an unserem Laboratorium bereits vorhandenen Erfahrungen (8–9) eine Analysenvorschrift ausgearbeitet, die sich auf alle bisher interessierenden Lebensmittel wie Wein, Bier, Käse, Fische, Fischprodukte, Muscheln, Crevetten, fermentierte Fleischwaren und Proteinhydrolysate anwenden liess. Sie beruht auf der Derivatisierung der Amine mit Dansylchlorid unter basischen Bedingungen zu den meist stark fluoreszierenden Dansylderivaten, die im HPLC an Reversed Phase-Material getrennt und in Serie sowohl durch UV- als auch durch Fluoreszenzdetektion erfasst werden. Die Quantifizierung erfolgt über Diaminoheptan als internen Standard.

Im Laufe der letzten drei Jahre wurden mit der beschriebenen Methode rund 250 Lebensmittelproben untersucht. Darunter fanden sich Routineproben aus dem Handel wie auch eindeutige Verdachtsfälle von Konsumenten.

Mit dieser Arbeitsvorschrift ist bereits ein Ringversuch durchgeführt worden, dessen Resultate aber noch nicht veröffentlicht sind (10).

Die Vorschrift wurde kürzlich leicht modifiziert und erfolgreich an Käse überprüft und angewandt (11).

## Experimentelles

### *Verwendete Geräte*

- Moulinette
- Hochfrequenzhomogenisator (Polytron, Kinematika, Luzern)
- Glas-Zentrifugengläser mit Schraubverschluss und Tefloneinlage
- Wasserbad, 40 °C
- HPLC-Gradientensystem (Waters, 2 Pumpen A 6000, Controller 720, WISP Autosampler)

- UV-Detektor (Kratos 783)
- Fluoreszenzdetektor (Perkin Elmer PE 2000 oder Merck F 1050)
- Datensystem (Hewlett Packard, HP 1000, LAS 3357)

### *Reagenzien*

- Natriumcarbonat-10-Hydrat, 5 g/10 ml in H<sub>2</sub>O
- Dansylchlorid (5-Dimethylamino-naphthalin-1-sulfonylchlorid), 50 mg/ml in Aceton
- Natrium-L(+)-glutaminat 50 mg/ml in H<sub>2</sub>O
- Standards 1000 mg/l: je: 122,8 mg Tryptamin x HCl  
100 mg Phenylethylamin  
100 mg Isopentylamin  
182,7 mg Putrescin x 2 HCl  
171,4 mg Cadaverin x 2 HCl  
165,6 mg Histamin x 2 HCl  
126,6 mg Tyramin x HCl  
175,3 mg Spermidin x 3 HCl  
172,1 mg Spermin x 4 HCl  
in 0,02 N Schwefelsäure separat zu 100 ml lösen
- Standard 100 mg/l: Mix aus je 1 ml obiger Lösungen mit Wasser auf 10 ml auffüllen
- Standard 5 mg/l: 5 ml Standard 100 mg/l mit Wasser auf 100 ml auffüllen
- Diaminoheptan (Heptan-1,7-diamin) 1000 mg/l in 0,02 n Schwefelsäure
- Diaminoheptan 10 mg/l: mit Wasser aus 1000 mg/l verdünnen
- Ethylamin 2 g/l in Wasser
- Puffer pH 8: 0,1 m Trishydroxymethylaminomethan + 0,1 m Essigsäure + Wasser 2 + 1 + 2.

### *Ausführung*

#### *Probenvorbereitung und Extraktion fester Lebensmittel*

- Proben mit Moulinette o. dgl. homogenisieren
- 5 g homogenisierte Probe in 100 ml Erlenmeyer einwiegen
- 500 µl Diaminoheptanlösung (1000 mg/l zugeben)
- evtl., zur Bestimmung der Wiederfindungsrate: 2,5 ml Standardlösung der Amine (100 mg/l in 0,02 n Schwefelsäure) zufügen, das heisst 50 mg/kg auf die Probe bezogen
- mit 50 ml Acetonitril / 0,2 n Perchlorsäure 1:1 am Polytron homogenisieren
- ca. 10 ml des Homogenats zentrifugieren, klaren Überstand (= Extrakt) derivatisieren.



## Derivatisierung

– Im Zentrifugenglas folgende Lösungen herstellen:

- Referenz: – 200  $\mu$ l Standardlösung 5 mg/l  
– 200  $\mu$ l Diaminoheptanlösung 10 mg/l  
– 20  $\mu$ l Ethylamin 2 g/l  
– 900  $\mu$ l Acetonitril  
– 400  $\mu$ l Wasser  
– 200  $\mu$ l Natriumcarbonat-10-Hydrat-Lösung (0,5 g/ml in H<sub>2</sub>O)  
– 100  $\mu$ l Dansylchlorid 50 mg/ml in Aceton zusammengeben

- Getränke: – 200  $\mu$ l Probe (Wein, Bier)  
– 200  $\mu$ l Diaminoheptanlösung (10 mg/l, verdünnt aus 1000 mg/l mit H<sub>2</sub>O)  
– 20  $\mu$ l Ethylamin 2 g/l  
– 900  $\mu$ l Acetonitril  
– 400  $\mu$ l Wasser bzw. 200  $\mu$ l Wasser + 200  $\mu$ l Standardlösung (5 mg/l, verdünnt aus 100 mg/l mit H<sub>2</sub>O)  
– 200  $\mu$ l Natriumcarbonat-10-Hydrat-Lösung 0,5 g/ml  
– 100  $\mu$ l Dansylchlorid 50 mg/ml in Aceton zusammengeben

- Extrakte: – 200  $\mu$ l Extrakt  
– 20  $\mu$ l Ethylamin 2 g/l  
– 800  $\mu$ l Acetonitril  
– 700  $\mu$ l Wasser  
– 200  $\mu$ l Natriumcarbonat-10-Hydrat-Lösung 0,5 g/ml  
– 100  $\mu$ l Dansylchlorid 50 mg/ml in Aceton zusammengeben

- mischen  
– während 30 min im Wasserbad im Dunkeln bei 40 °C halten  
– weitere 100  $\mu$ l Dansylchloridlösung addieren und unter gelegentlichem Umschwenken erneut während 30 min im Wasserbad bei 40 °C im Dunkeln reagieren lassen  
– 200  $\mu$ l Natrium-L(+)-glutaminat (50 mg/ml) zugeben und nochmals während 1 h im Wasserbad halten  
– Abkühlen lassen, 1 ml Ethylacetat zufügen, intensiv mischen und dann zentrifugieren  
– 1 ml der oberen Phase in ein Fläschchen transferieren und dann im Stickstoffstrom unter leichtem Erwärmen (ca. 40 °C) abblasen  
– 200  $\mu$ l Acetonitril zugeben, kurz mit Ultraschall behandeln (falls kein Ultraschallbad vorhanden ist, so gut wie möglich aufschlämmen), 15 min stehen lassen, die Lösung filtrieren und für HPLC verwenden. Zur Filtration wird die Spitze einer Pasteurpipette mit 2 Lagen eines Cellulose-(Kosemtik-)tüchleins (z. B. Kleenex) umwickelt und die Lösung durch das Tüchlein aufgesaugt. Die so vorbereitete Probe soll gleichentags, spätestens aber am folgenden Morgen durch HPLC analysiert werden (Aufbewahrung über Nacht im Kühlschrank!).

## HPLC-Bedingungen

Säule:	Merck, Lichrospher, 3 × 150 mm oder 4 × 125 mm, RP-18
Mobile Phase:	A: Puffer pH = 8/Ethanol/Wasser/Acetonitril 30/200/470/300 B: Puffer pH = 8/Ethanol/Wasser/Acetonitril 2/450/100/450
Gradient:	von 95% A/5% B innert 25 min auf 100% B mit leicht konkavem, evtl. linearem Gradient, 3 min auf 100% B halten, innerhalb 1 min auf Anfangsbedingungen mit 95% A/5% B zurück. Nächste Injektion nach weiteren 13 min.
Fluss:	0,7 ml/min
Injektion:	5 µl
UV:	254 nm, 0,035 a. u. f. s. (Kratos 783)
Fluoreszenz:	Ex.: 353 nm, Em.: > 400 nm, Kodak Wratten 2A (PE 2000), bzw. Ex.: 360 nm, Em.: 490 nm (Merck)
Retentionszeiten wichtiger Amine (in min):	
	4,0 Ethylamin
	7,0 Butylamin
	7,8 Ethanol
	9,3 Tryptamin
	12,1 Phenylethylamin
	13,3 Cyclohexylamin
	13,8 Isopentylamin
	14,9 Putrescin
	16,9 Cadaverin
	17,9 Histamin
	18,3 Hexylamin
	20,4 Diaminoheptan (int. Standard)
	22,5 Tyramin
	23,9 Spermidin
	27,2 Spermin
	27,6 Decylamin

## Diskussion

Folgende Überlegungen und Erfahrungen führten zu Änderungen gegenüber früheren Arbeitsvorschriften:

### *Extraktion*

Durch die Verwendung von verdünnter Perchlorsäure/Acetonitril wird eine sehr gute Extraktion der (protonierten) Amine bei gleichzeitig geringer Tendenz zur Extraktion von Fettkomponenten erreicht. Zudem ist die Mischung der be-

währten Zusammensetzung des Lösungsmittels für die Derivatisierung angepasst. Der rohe, zentrifugierte Extrakt kann deshalb ohne weitere Manipulationen direkt zur Reaktion eingesetzt werden. Dadurch wird eine gegenüber anderen Extraktionsvorschriften raschere und problemlosere Aufarbeitung erreicht.

### *Interner Standard Diaminoheptan*

Die Verwendung des internen Standards Diaminoheptan ergibt sich hauptsächlich aus chromatographischen Gründen. Er erscheint im Chromatogramm in der Nähe des meistens interessierenden Histamins in einem Bereich, in dem weder im UV- noch im Fluoreszenzdetektor Störpeaks unidentifizierter Herkunft vorhanden sind. Die Zugabe von Ethylamin hat hauptsächlich apparatespezifische Gründe, indem die automatische Peakerkennung durch den hohen Referenzpeak erleichtert wird.

### *Tris-Puffer*

Die Verwendung von Tris-Puffer anstelle des allgemein üblichen Phosphatpuffers bietet technische Vorteile. Mobile Phasen mit Phosphatpuffer leisten gemäss unseren Erfahrungen der Verstopfung von Säulen und Injektionssystemen Vorschub, vermutlich durch Ausscheiden schwerlöslicher Phosphate, vorwiegend am Säulenkopf. Durch die Verwendung des Tris-Puffers konnten derartige Störungen weitgehend vermieden werden.

### *Glutaminsäure*

Allgemein wird für Derivatisierungen die zweimalige Zugabe von Reagenz empfohlen, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten. Durch den Überschuss an Dansylchlorid wurden aber des öfters Störpeaks beobachtet, zum Teil direkt durch das Ausgangs-Dansylchlorid. Zum Teil müssen aber auch Reaktionsprodukte von Dansylchlorid, die in der Analysenlösung in den Probegläschen entstehen, für die Störungen verantwortlich sein. Bereits nach kurzer Lagerung wurden oft zusätzliche Peaks in den Chromatogrammen beobachtet. Diese Effekte liessen sich durch die Zerstörung des Reagenzüberschusses mit Glutaminsäure, dessen Reaktionsprodukte aus der basischen Reaktionslösung nicht extrahiert werden, bequem umgehen. Die Haltbarkeit der Analysenlösungen liess sich dadurch nachhaltig verbessern.

### *Ergebnisse*

Die Trennung der Derivate durch HPLC sei in Abbildung 1 (a = UV-, b = Fluoreszenzdetektor) am Chromatogramm eines Standardgemisches dargestellt. Die Trennung ist unter den angegebenen Bedingungen problemlos. Aus der



Gegenüberstellung der beiden Detektionssysteme wird vor allem das Verhalten von Histamin und Tyramin deutlich. Die Derivate beider Amine sind im UV-Detektor durch ein starkes Signal vertreten, ihre Fluoreszenz ist jedoch im verwendeten wässrigen Elutionsmittel schwach, vermutlich bedingt durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand. Bei dem im Chromatogramm nicht bezeichneten Signal im UV-Detektor zwischen den Peaks 8 und 9 handelt es sich um ein nicht näher charakterisiertes Derivat, das sich auch bei der Reaktion allein der Reagenzien bildet. Seine Grösse variiert beträchtlich (im Normalfall ist es kleiner) und dürfte vermutlich mit der Qualität des eingesetzten Dansylchlorids zusammenhängen.

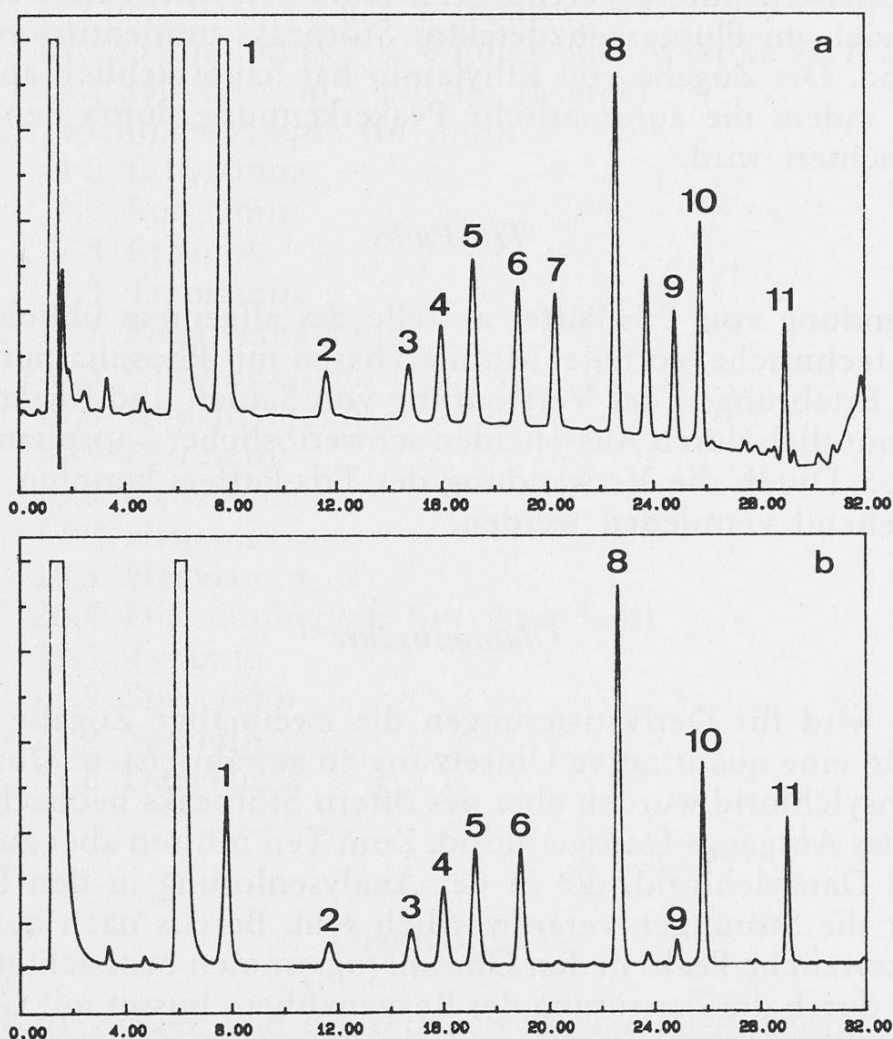


Abb. 1. a = UV- b = Fluoreszenzdetektion (x-Achse: Zeit in min)

Chromatogramm eines Standards mit je:

- |                                      |                       |
|--------------------------------------|-----------------------|
| 200 mg/l Ethylamin (1, Referenzpeak) | 5 mg/l Histamin (7)   |
| 5 mg/l Tryptamin (2)                 | 10 mg/l Diaminoheptan |
| 5 mg/l Phenylethylamin (3)           | (8, int. Standard)    |
| 5 mg/l Isopentylamin (4)             | 5 mg/l Tyramin (9)    |
| 5 mg/l Putrescin (5)                 | 5 mg/l Spermidin (10) |
| 5 mg/l Cadaverin (6)                 | 5 mg/l Spermin (11)   |



Typische Chromatogramme für Wein, Käse (Tilsiter) und Bündnerfleisch sind in den Abbildungen 2–4 dargestellt. Aus allen Darstellungen wird die weit höhere Selektivität der Fluoreszenzdetektion gegenüber der UV-Detektion klar ersichtlich. Im Routinebetrieb wird daher zur Quantifizierung auf die durch Fluoreszenzdetektion ermittelten Resultate abgestellt, mit Ausnahme von Histamin und Tyramin, die wegen der geringeren Empfindlichkeit über die UV-Detektion ausgewertet werden. Abweichungen zwischen den beiden Detektionsarten überschreiten in der Regel 5% nicht. Bei grösseren Differenzen werden die direkt über den Analogausgang der Detektoren auf dem Schreiber aufgezeichneten Chromatogramme überprüft und manuell nachgemessen.

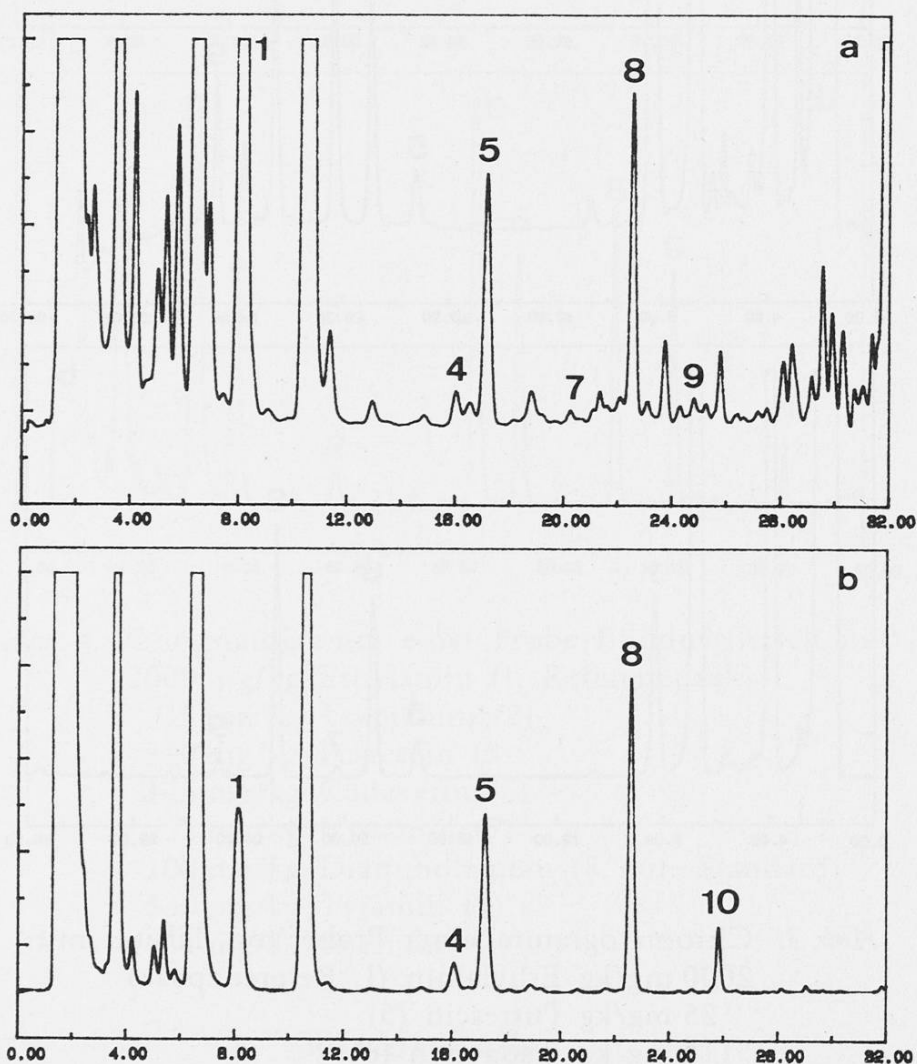


Abb. 2. Chromatogramm einer Weinprobe (Zürcher Klevner)  
 200 mg/l Ethylamin (1, Referenzpeak)  
 2 mg/l Isopentylamin (4)  
 9,2 mg/l Putrescin (5)  
 0,6 mg/l Histamin (7)  
 10 mg/l Diaminoheptan (8, int. Standard)  
 1 mg/l Tyramin (9)  
 1,8 mg/l Spermidin (10)

Durch die Kopplung der beiden Detektionssysteme wird so ein hohes Mass an Analysensicherheit erreicht, indem durch den Vergleich der Resultate grobe Fehler durch Störsubstanzen mit abweichenden Chromophorensystemen rasch erkannt werden.

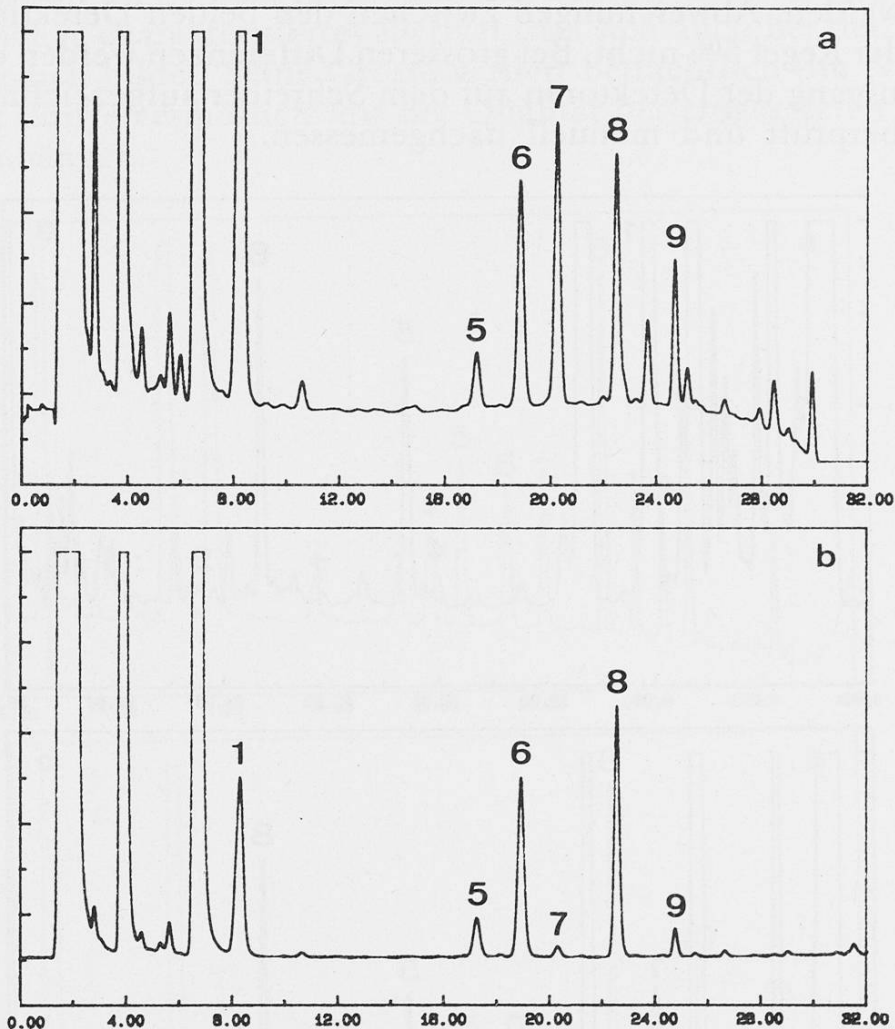


Abb. 3. Chromatogramm einer Probe von Tilsiter mit:  
 2000 mg/kg Ethylamin (1, Referenzpeak)  
 25 mg/kg Putrescin (5)  
 116 mg/kg Cadaverin (6)  
 105 mg/kg Histamin (7)  
 100 mg/kg Diaminoheptan (8, int. Standard)  
 88 mg/kg Tyramin (9)

Die Bestimmungsgrenzen der Amine liegen im Routinebetrieb bei ca. 0,5 mg/l in Getränken und bei ca. 5 mg/kg in festen Lebensmitteln. Je nach Matrix und betriebenem Aufwand sind auch tiefere Bestimmungsgrenzen erreichbar.

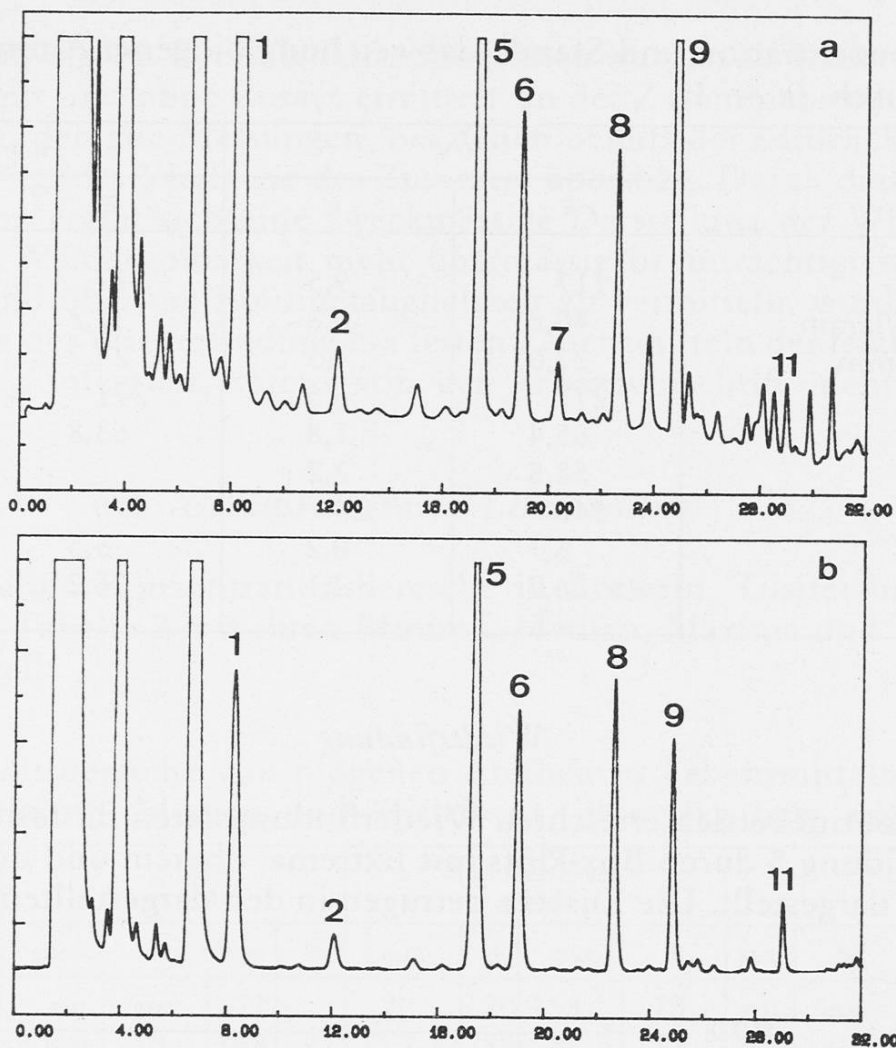


Abb. 4. Chromatogramm einer Probe Bündnerfleisch mit:  
 2000 mg/kg Ethylamin (1, Referenzpeak)  
 35 mg/kg Tryptamin (2)  
 310 mg/kg Putrescin (5)  
 145 mg/kg Cadaverin (6)  
 32 mg/kg Histamin (7)  
 100 mg/kg Diaminoheptan (8, int. Standard)  
 530 mg/kg Tyramin (9)  
 31 mg/kg Spermin (11)

### Wiederholbarkeit

Die Wiederholbarkeit der Analyse, ausgehend vom Homogenat, sei am Beispiel von Bündnerfleisch dargestellt. Dabei wurde die Probe dreifach aufgearbeitet und gemessen. Die Auswertung erfolgte in Serie durch UV- und Fluoreszenzdetektion auf dem Labordatensystem über die Peakhöhe. Die Konzentrationen der Amine, bezüglich UV- und Fluoreszenzdetektion sowie die entsprechenden Standardabweichungen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie sind alle auf dieselbe Referenzlösung bezogen.

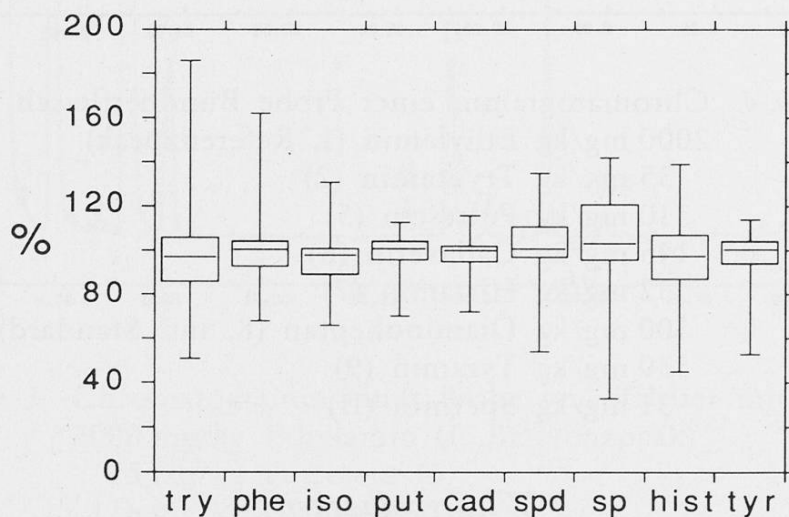


*Table 1.* Konzentration und Standardabweichung biogener Amine in Bündnerfleisch ( $n = 3$ )

	UV		Fluoreszenz	
	$\bar{x}$	$s$	$\bar{x}$	$s$
Tryptamin	117	9,5	117	8,5
Phenylethylamin	40,8	0,8	37,2	0,8
Isopentylamin	27,0	1,5	24,7	1,1
Putrescin	277	6,5	271	8,8
Cadaverin	65,4	1,8	63,8	1,7
Histamin	58,8	2,2		
Tyramin	546	24	570	23
Spermidin	6,7	0,2	5,5	0,4
Spermin	26,7	2,1	26,2	2,2

### Wiederfindung

Die im Routinebetrieb erreichten Wiederfindungsraten für feste Lebensmittel sind in Abbildung 5 durch Box-Plots mit Extrema, oberem und unterem Quartil und Median dargestellt. Die Zusätze betragen in den dargestellten Beispielen für



*Abb. 5.* Wiederfindungsraten von biogenen Aminen beim Zusatz von je 50 mg/kg zu festen Lebensmitteln (47 Bestimmungen, verteilt über den Zeitraum von 3 Jahren) in Box-Plot-Darstellung

try = Tryptamin  
 phe = Phenylethylamin  
 iso = Isopentylamin  
 put = Putrescin  
 cad = Cadaverin

spd = Spermidin  
 sp = Spermin  
 hist = Histamin  
 tyr = Tyramin

alle Amine je 50 mg/kg. Die Wiederfindungsraten wurden als Differenz von je einer Messung mit und ohne Zusatz ermittelt. In der Zusammenstellung nicht berücksichtigt wurden alle Messungen, bei denen bereits der natürliche Gehalt der Probe 200 mg/kg (das Vierfache des Zusatzes) überstieg. Durch diese etwas arbiträre Festlegung ergibt sich eine zweckmässige Darstellung der Wiederfindung, die durch die Wiederholbarkeit nicht übermässig beeinträchtigt wird. Um ein realistisches Bild über die Routinetauglichkeit zu vermitteln, wurden sämtliche Bestimmungen der Wiederfindung bei festen Lebensmitteln der letzten 3 Jahre in die Darstellung integriert, sofern von der Arbeitsvorschrift nicht abgewichen worden war.

### Gehaltsbereiche in Lebensmitteln

Die ermittelten Konzentrationsbereiche in Rotwein, Tilsiter und Bündnerfleisch sind in Tabelle 2 mit ihren Minima, Median, Maxima und Mittelwerten zusammengestellt.

Tabelle 2. Gehaltsbereiche von biogenen Aminen in Lebensmitteln: Minimum, Maximum, Median und Mittelwert, in mg/kg bzw. mg/l

	Tilsiter n = 48				Bündnerfleisch n = 11				Rotwein n = 29			
	min	M	max	$\bar{x}$	min	M	max	$\bar{x}$	min	M	max	$\bar{x}$
Tryptamin	nn	nn	71		20	70	158	73	nn	nn	3,5	–
Phenylethylamin	nn	13	148	22	7,1	39	52	32	nn	1,2	24	2,7
Isopentylamin	nn	nn	41		nn	nn	26	–	nn	1,7	40	4,3
Putrescin	nn	10,8	313	29	35	169	438	173	1,2	11,2	41	11,2
Cadaverin	nn	35	318	78	37	58	274	102	nn	nn	2,8	0,9
Histamin	nn	96	953	190	11,1	92	223	89	nn	3,2	21	3,5
Tyramin	nn	160	780	219	188	364	862	434	nn	1,5	6,8	2,4
Spermidin	nn	nn	24		nn	53	7,2	4,5	nn	nn	3,6	
Spermin	nn	nn	34		16,2	26	56	29	nn	nn	1,2	

nn = nicht nachweisbar bzw. nicht bestimmbar.

Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden für die Zusammenstellung mit der Hälfte der Bestimmungsgrenze (2,5 mg/kg bzw. 0,25 mg/l) berücksichtigt.

### Zusammenfassung

Eine einfache, routinetaugliche Vorschrift zur Bestimmung der wichtigsten biogenen Amine wird beschrieben. Sie beruht auf einer raschen Extraktion von festen Lebensmitteln mit verdünnter Perchlorsäure/Acetonitril 1:1, Derivatisierung der Amine unter basischen Bedingungen zu den Dansylderivaten und Trennung durch HPLC an RP-18-Material und UV- und Fluoreszenzdetektion in Serie. Die Quantifizierung erfolgt anhand des internen Standards Diaminoheptan. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 0,5 mg/l in flüssigen und

5 mg/kg in festen Lebensmitteln. Typische Wiederfindungsraten sind im Bereich von 80–110%.

### *Résumé*

Une méthode simple et rapide pour la détermination des amines biogènes les plus importantes est décrite. Les amines sont extraits des denrées alimentaires au moyen d'un mélange acide perchlorique 1 n-acétonitrile (1:1), leur dérivation est effectuée par du chlorure de dansyle en milieu basique. Les dérivés sont séparés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) sur colonne RP-18 avec détecteurs UV et à fluorescence couplés. Le dosage se fait à l'aide du standard interne diaminoheptane. La limite de dosage est d'environ 0,5 mg/l dans les aliments liquides et 5 mg/kg dans les denrées solides. Les taux de récupération typiques se situent entre 80 et 110% des amines ajoutées.

### *Summary*

A simple method for the determination of the most important biogenic amines is presented. The amines are extracted from solid food samples with a 1:1 mixture of 1 n perchloric acid and acetonitril and converted to their dansyl derivatives. The derivatives are separated by reversed phase HPLC using uv and fluorescence detectors. Quantitation is achieved with the internal standard diaminoheptane. The determination limit is about 0.5 mg/l for liquid food samples and 5 mg/kg for solid food samples. Recoveries are typically 80–110%.

### *Literatur*

1. *Askar, A. und Treptow, H.*: Biogene Amine in Lebensmitteln. Ulmer, Stuttgart 1986.
2. *Mietz, J. L. and Karmas, E.*: Polyamine and histamine content of rockfish, salmon, lobster, and shrimp as an indicator of decomposition. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **61**, 139–145 (1978).
3. *Priebe, K.*: Beitrag zur Eignung des Histamingehaltes als Massstab der Verderbnis von Fischen. *Arch. Lebensmittelhyg.* **35**, 123–128 (1984).
4. *Stede, M. und Stockemer, J.*: Biogene Amine in Seefischen. *Lebensm. Wiss. Technol.* **19**, 283–287 (1986).
5. *Ramantanis, S., Fassbender, C. P. und Wenzel, S.*: Untersuchung zur Bildung von Histamin, Tyramin und Tryptamin in Rohwürsten. *Arch. Lebensmittelhyg.* **36**, 9–11 (1985).
6. *Schmitt, R. E., Haas, J. und Amadò, R.*: Bestimmung von biogenen Aminen mit RP-HPLC zur Erfassung des mikrobiellen Verderbs von Schlachtgeflügel. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **187**, 121–124 (1988).
7. *Lüthy, J. und Schlatter, Ch.*: Biogene Amine in Lebensmitteln: Zur Wirkung von Histamin, Tyramin und Phenylethylamin auf den Menschen. *Z. Lebensm. Unters. -Forsch.* **177**, 439–443 (1983).
8. *Battaglia, R. und Fröhlich, D.*: HPLC determination of histamine in wine. *J. High Res. Chrom.* 100–101 (1978).



9. Fröhlich, D. und Battaglia, R.: HPLC-Analyse von biogenen Aminen in Wein. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **71**, 38–44 (1980).
10. Schweizerische Lebensmittelbuchkommission, Arbeitsgruppe «Toxine 2», unveröffentlicht.
11. Bütikofer, U., Fuchs, Doris, Hurni, D. und Bosset, J. O.: Beitrag zur Bestimmung biogener Amine in Käse: Vergleich einer verbesserten HPLC- mit einer IC-Methode und Anwendung bei verschiedenen Käsesorten. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **81**, 120–133 (1990).

Dr. R. Battaglia  
Migros Genossenschaftsbund  
Zentrallabor  
Postfach 266  
CH-8031 Zürich

Dr. R. Etter  
Silvia Dietrich  
Kantonales Laboratorium  
Postfach  
CH-8030 Zürich