

# 江苏省农学会团体标准《谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 液相色谱-串联质谱法》（征求意见稿）编制说明

## 一、目的意义

$\gamma$ -氨基丁酸 ( $\gamma$ -aminobutyric acid, GABA) 是一种天然存在的非蛋白质氨基酸，具有多种生理功能，如促进脂肪消耗、降血压、改善睡眠质量、抑制癌细胞生长、促进脑部新陈代谢、抑制更年期自律失调及预防老年痴呆等。 $\gamma$ -氨基丁酸已被批准作为新资源食品广泛用于各生产领域，通过农产品补充 $\gamma$ -氨基丁酸对改善人体健康具有重要意义。 $\gamma$ -氨基丁酸广泛分布于稻米等谷物及制品中，相关营养功能性产品已在营养成分表上明确标示 $\gamma$ -氨基丁酸的含量。

日本等发达国家研究富含 $\gamma$ -氨基丁酸的谷物制品的时间较早，如发芽糙米食用和产品开发方面位居世界前列。近年来，日本科学家积极尝试将稻米胚芽和小麦胚芽等原料开发制造成富含 $\gamma$ -氨基丁酸的功能食品配料，广泛地应用于风味饮料、果酱糕点、饼干曲奇和调味品的配料。可检测 $\gamma$ -氨基丁酸的检测方法或仪器主要有高效液相色谱法、比色法、氨基酸分析仪、离子色谱法、液相色谱-串联质谱法等。

相比日本等发达国家，我国这方面的研究开发近年来逐渐起步，随着消费观念转变，富含 $\gamma$ -氨基丁酸的营养健康食品正步入行业发展的快车道。目前相关检测行业标准仅有农业行业标准“NY/T 2890-2016 稻米中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 高效液相色谱法”，而且该标准目前存在较大的局限性：一是该标准只规定适用于稻米中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定，然而目前产业中稻米制品，小麦、玉米、杂粮等谷物及制品中的检测也存在很大需求；二是该检测方法需要采用化学衍生，易出现衍生不完全，耗时长、干扰大等问题，导致测定结果不够准确。

液相色谱-质谱联用法（HPLC-MS/MS）是目前较为常用的检测方法，具有专属性好，灵敏度高，稳定快捷等优点。随着 HPLC-MS/MS 仪器在各级机构的日益普及，国家、地方等各级标准中也在逐渐制定并推广采用该仪器的检测标准。相比液相色谱法，HPLC-MS/MS 法由于无需衍生、抗干扰强、灵敏度高等优点，适合  $\gamma$ -氨基丁酸快速测定。

目前，采用液相色谱-串联质谱法测定谷物及制品中  $\gamma$ -氨基丁酸已逐渐成熟，申请团队在  $\gamma$ -氨基丁酸检测领域进行了多年研究，与本标准密切相关的检测方法已在国内外公开发表多篇论文。因此，本标准的提出切合谷物行业发展实际所需，涉及的方法经过多年实践检验，具有较强的适用性，适合作为标准推广。

本项目提出的标准涉及谷物及制品中特征性营养功能因子  $\gamma$ -氨基丁酸的一种便捷检测方法。标准的制订实施，有助于准确、高效地测定粮食及制品中的  $\gamma$ -氨基丁酸，对于生产和开发富含  $\gamma$ -氨基丁酸的谷物及制品，满足人们日益增长的营养健康饮食需求，规范功能性粮油农产品行业高质量发展具有关键作用。

## 二、任务来源

根据 2025 年 2 月 19 日江苏省农学会下达的《关于征集 2025 年江苏省农学会团体标准（第一批）立项项目的通知》文件精神，由南京财经大学提出，中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、绿城农科检测技术有限公司等单位共同起草的团体标准《谷物及制品中  $\gamma$ -氨基丁酸的测定 液相色谱-串联质谱法》，2025 年 5 月 22 日立项制订。

## 三、起草单位和起草人员信息及分工

起草单位：南京财经大学、中国农业科学院农业质量标准与检测

技术研究所、绿城农科检测技术有限公司，等。

起草人员：李彭、方勇、汤晓艳、章虎、周婷婷，等。

#### 四、编制过程（需根据标准制定程序各阶段的进展不断补充，直到报批为止）

##### （一）成立标准编制工作组

团体标准《谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 液相色谱-串联质谱法》项目任务启动后，南京财经大学、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所、绿城农科检测技术有限公司组织成立了标准编制工作组，制定了标准编写方案，明确任务职责，确定工作技术路线，开展标准研制工作。

##### （二）收集整理文献资料

标准编制工作组收集了国内有关 $\gamma$ -氨基丁酸的相关标准和文献资料。主要有：

（1）农业部农业标准：NY/T 2890-2016 稻米中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 高效液相色谱法。采用高效液相色谱法测定，试样经乙醇—水溶液提取，经4-二甲基胺基偶氮苯-4-磺酰氯（DABS-Cl）衍生，以保留时间定性，外标法定量。

（2）福建省地方标准：DB35/T 1326-2013 植物类农产品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定。采用氨基酸自动分析仪，试样中 $\gamma$ -氨基丁酸经磺基水杨酸溶液提取后用离子交换色谱法分离，以茚三酮做柱后衍生，于其最大吸收波长570 nm检测，根据保留时间和峰面积用外标法进行定性和定量。

##### （三）研讨确定标准主体内容

标准编制工作组在对收集的资料进行整理研究之后，标准编制工作组召开了标准编制会议，对标准的整体框架结构进行了研究，并对

标准的关键性内容进行了初步探讨。经过讨论、研究标准的主体内容确定为主要对测定谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的液相色谱-串联质谱测定方法进行规范，内容包括测定原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤和结果计算等。本标准适用于谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定。

#### （四）实验研究、形成草案

2024年10月~2025年11月，标准编制工作小组进行了系统的实验工作，组织多家检测机构进行验证，标准编制工作组多次召开会议，对标准草案进行了反复修改和研讨。最终形成了团体标准《谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 液相色谱-串联质谱法》（草案）和（草案）编制说明。

### 五、主要内容及技术指标确立依据

在目前对谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸检测研究的基础上，主要对测定谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的液相色谱-串联质谱测定方法进行规范，内容包括测定原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤和结果计算等。

#### （一）提取溶剂确立

$\gamma$ -氨基丁酸是水溶性极强的氨基酸衍生物。综合比较了纯水、20%乙醇溶液、33%乙醇溶液、50%乙醇溶液、67%乙醇溶液、80%乙醇溶液等作提取溶剂时的提取效果，实验发现，这6种提取溶剂均能将糙米中的 $\gamma$ -氨基丁酸充分提取出来，这可能与 $\gamma$ -氨基丁酸的强水溶性有关。考虑到乙醇能选择性地沉淀一部分蛋白质和多糖，起到净化作用，为此采用80%乙醇溶液作为提取溶剂。

#### （二）提取方式确立

比较了超声和振荡两种提取方式，实验结果表明，采用超声提取

法从糙米中获得的  $\gamma$ -氨基丁酸含量为  $35.1 \pm 1.7 \text{ mg/kg}$ , 而振荡提取法的含量为  $27.4 \pm 2.6 \text{ mg/kg}$ 。超声法的提取效率显著高于振荡法，采用超声作为提取方式更适合。

### (三) 提取次数确立

实验考察了 1、2、3 次重复提取对糙米中  $\gamma$ -氨基丁酸得率的影响，结果显示 1 次提取： $\gamma$ -氨基丁酸含量为  $31.7 \pm 2.2 \text{ mg/kg}$ ；2 次提取： $\gamma$ -氨基丁酸含量提升至  $36.4 \pm 1.2 \text{ mg/kg}$ （较 1 次提取增加 14.8%）；3 次提取： $\gamma$ -氨基丁酸含量达  $37.1 \pm 1.4 \text{ mg/kg}$ （较 1 次提取增加 17.0%，但较 2 次仅提高 1.9%）。表明单次提取未完全释放目标成分，重复提取可提高提取效率，大部分  $\gamma$ -氨基丁酸已在 2 次提取后溶出，继续增加次数对得率提升有限。因此提取 2 次可满足检测需要。

### (四) 提取时间条件确立

实验考察了不同提取时间（10~60 分钟）对糙米中  $\gamma$ -氨基丁酸得率的影响，结果如下表。 $\gamma$ -氨基丁酸得率随提取时间显著增加，表明短时间内延长提取时间可有效提高目标成分的溶出速率。但是 30 分钟后提取效率增幅明显放缓，说明大部分 GABA 已释放，继续延长提取时间对得率提升有限。兼顾效率与经济性，30 分钟作为优化的提取时间。

表 1 提取时间对测定结果的影响

提取时间（分钟）	测定值（mg/kg）
10	$25.3 \pm 2.7$
30	$32.5 \pm 2.1$
60	$33.1 \pm 2.4$

### (五) LC-MS 分离条件确定

$\gamma$ -氨基丁酸属于亲水性化合物，极性较大。当使用 Waters ACQUITY BEH C18 柱（ $2.1\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ , 粒径  $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ）作为色谱柱，乙腈-0.1%甲酸水（15: 85, V:V）作为流动相时， $\gamma$ -氨基丁酸因几乎不被固定相保留而在死时间附近出峰。该色谱行为使其难以与复杂样品基质中的大量共流出杂质实现有效分离，导致测定结果易受干扰，准确度与可靠性降低。

亲水色谱（HILIC）是一种用来改善在反相色谱中保留较差的强极性物质保留行为的色谱技术。它通过采用强极性固定性，并且结合高比例有机相/低比例水相组成的流动相来实现这一目的。HILIC 柱是分离极性化合物理想的方式。为此，使用 waters BEH HILIC （ $2.1\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ , 粒径  $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ）柱作为色谱柱，进行分离实验。在 HILIC 柱上，首先比较了甲酸、乙酸铵两种不同缓冲盐作为流动相的分离情况。采用乙腈-0.1%甲酸水溶液作为流动相等度洗脱时，在 75%、85%、90%乙腈三种条件下， $\gamma$ -GABA 的保留时间分别为 0.73、0.99、1.07 分钟。 $\gamma$ -GABA 的保留时间短，面临基质干扰会比较严重，无法准确定性和定量（图 1）。

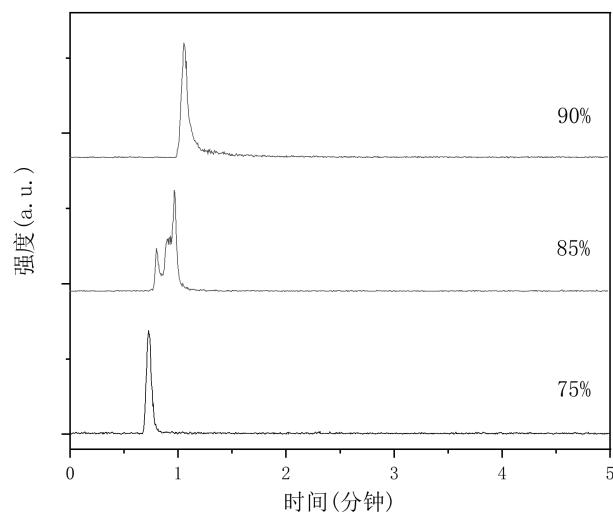


图 1 乙腈-0.1%甲酸水溶液体系作流动相时的分离情况

采用乙腈-5 mmol 乙酸铵水溶液作为流动相等度洗脱时，75%、85%、90%乙腈三种条件下，75%乙腈时， $\gamma$ -GABA 的保留时间为 2.5 分钟，另外两种情况  $\gamma$ -GABA 在 5 分钟内不能被洗脱不出峰（图 2）。

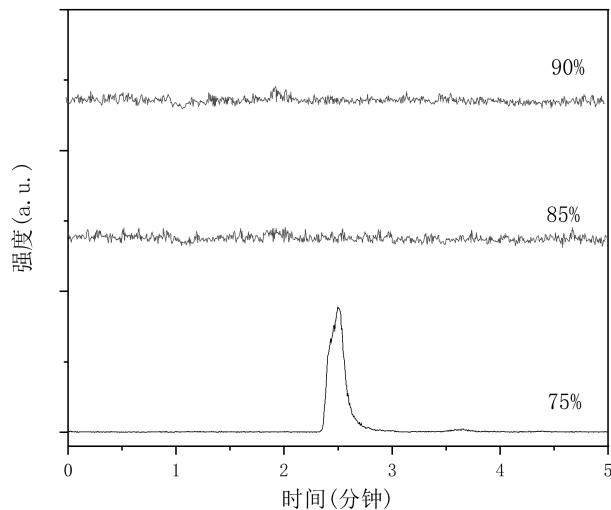


图 2 乙腈-5 mM 乙酸铵体系作流动相时的等度分离情况

根据上述情况，采用乙腈-5 mmol 乙酸铵水溶液的组合进行梯度洗脱条件优化。当采用梯度洗脱程序表（表 2），得到的分离效果最好，如图 3 所示。

表2 流动相梯度洗脱条件

时间/min	A/%	B/%
0	15	85
0.5	15	85
3.0	50	50
3.5	50	50
4.0	15	85
6.0	15	85

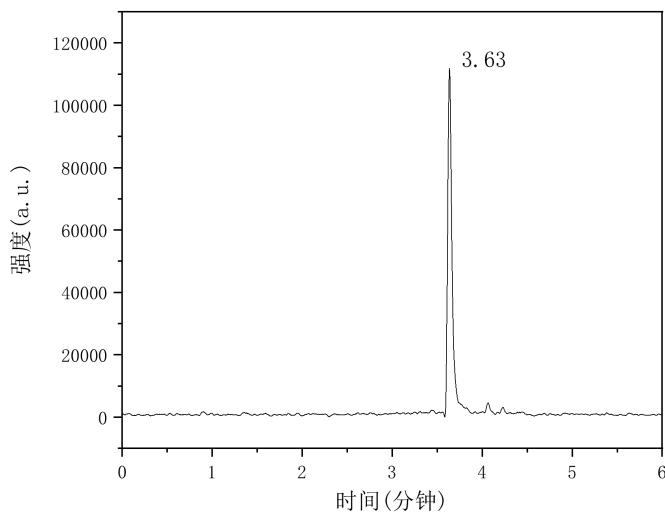


图 3 乙腈-5 mM 乙酸铵体系作流动相时的优化后的梯度分离情况

#### (六) 基质效应考察

对于提取液的基质干扰进行考察。糙米、小麦、玉米三种样品的提取液，分别用去离子水比例进行稀释。采用提取液直接进样分析，可能会存在杂峰干扰定量，在稀释 5 倍后，基质干扰明显消除。采用同位素内标 GABA-d6 对基质效应对峰强度影响进行了研究，向不同比例稀释的提取液中加入 50  $\mu\text{g/L}$  的 GABA-d6，峰面积如下表。为确保方法能适应各类样品，确定将提取液稀释 5 倍。

表 3 提取液不同稀释倍数下的基质效应考察

品 样	提取液	峰面积		
		稀释 5 倍	稀释 10 倍	50% 乙腈溶液
糙 米	3031.7 ±	3043.0 ±	3054.0 ±	3082.3 ±
小 麦	151.0	110.8	128.1	113.4
	3025.7 ± 93.6	3032.7 ±	3029.3 ±	2980.3 ±
		144.2	106.7	120.2

玉米	2791.7±180.9	3028.3±167.0	3091.7±166.0	3041.0±122.2
----	--------------	--------------	--------------	--------------

### (七) 方法的线性关系、检出限及定量限

配制 0.05~2.00 mg/L 质量浓度的 GABA 标准品，以 GABA 的峰面积为纵坐标 (Y)，GABA 的质量浓度为横坐标 (X)，绘制标准曲线，并进行线性回归分析，得到线性回归方程  $Y=7765.2X+297.1$  如表 4 所示。

表 4  $\gamma$ -氨基丁酸的线性回归方程和相关系数

浓度 C/(mg/L)	0.05	0.1	0.25	0.50	1.00	2.00
峰面积	5041	11033	25342	45935	77837	158308
线性相关系数 $R^2$	0.9976					
线性方程	$Y=77683X+2935$					

以糙米、小麦、玉米的混合基质样品，按方法条件测量，以 S/N=3 计算 GABA 的检出限 (limit of detection, LOD)，S/N=10 计算其定量限 (limit of quantitation, LOQ)。经计算，粮食样品中 GABA 的检出限为 0.3 mg/kg，定量限为 0.9 mg/kg。

### (八) 回收率考察

对小麦和糙米样品，进行 50 mg/kg、100 mg/kg、200 mg/kg 的加标实验，加标回收率在 93.4~108.4% 之间，满足检测要求。

表 5 小麦和糙米样品的加标回收率实验

样	本底含	添加水	平均测	测定值偏	平均回收	回收率偏
---	-----	-----	-----	------	------	------

品 量	平	定值	差	率	差	
	(mg/k g)	(mg/kg )	(mg/kg )	(mg/kg)	(%)	
小 麦	262.5	50	310.1	2.7	95.3	5.4
		100	364.6	8.9	102.1	8.9
		200	451.8	13.4	94.7	6.7
糙 米	168.0	50	214.7	5.1	93.4	10.3
		100	262.4	6.4	94.4	6.4
		200	384.8	10.5	108.4	5.2

### (九) 重复性考察

随机选取糙米、小麦、玉米样品各一份，重复测定 6 次，实验结果如下表 6 所示，6 次测定的相对偏差小于 7%，满足常规分析对方法重复性的要求 ( $RSD \leqslant 10\%$ )。这说明该方法精密度良好，重复性可靠，可用于大批量样品的准确测定。

表 6 重复性考察实验结果

样 品	检测值 (mg/kg)						平均值 (mg/kg)	相对 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
糙 米	132.2	119.2	123.2	143.7	129.2	125.2	128.8	6.7
小 麦	263.6	265.1	255.9	268.2	267.4	255.0	262.5	2.2
玉 米	30.8	29.3	28.2	31.3	31.9	33.1	30.8	5.7

## (十) 不同检测仪器的比较

与 NY/T 2890-2016《稻米中  $\gamma$ -氨基丁酸的测定 高效液相色谱法》的检测方法进行了比较, 检测结果如下表所示。本研究建立的方法与其他方法所测定的结果相差不大。高效液相色谱检测需要采用衍生化处理, 耗时长, 偏差较大。本研究建立的方法能满足谷物及制品中  $\gamma$ -氨基丁酸含量的测定。

表 7 不同检测仪器的比较

样品	高效液相色谱仪 (mg/kg)	液相色谱-串联质 谱 (mg/kg)	相对偏差 (%)
糙米	136.2±11.3	132.7±9.7	2.6
小麦	248.0±13.9	263.5±7.4	6.2
精米	59.1±5.2	62.3±3.5	5.4
玉米	34.5±3.5	32.1±0.9	7.0
面条	175.1±15.4	187.4±12.6	7.0

## (十一) 不同实验室验证

为评估本检测方法的普适性、稳健性与实验室间可比性, 我们组织了绿城农科检测技术有限公司、粮油食品质量检测中心、广州必维技术检测有限公司等专业实验室, 按照统一的方法标准, 对已知浓度的大米和面条 2 种基质样品, 进行协同验证实验。每个实验室对每个样品平行测定 3 次, 结果取平均值进行比对, 具体数据见表 8。实验室间测定结果的最大值与最小值之比均小于 1.10, 满足对实验室间比对的可接受标准。

表 8 不同实验室验证结果

实验室	样品	加标 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	回收率 (%)
1#实验室		0	46.2±2.0	/
	大米	50	94.0±3.1	95.6%
		200	238.1±9.3	96.0%
		0	193.6±14.8	/
	面条	50	245.3±11.2	103.5%
		200	378.7±11.5	92.6%
2#实验室		0	45.8±2.3	/
	大米	50	94.6±1.5	97.5%
		200	249.9±8.7	102.1%
		0	195.7±3.7	/
	面条	50	249.8±5.3	108.2%
		200	380.4±10.5	92.4%
3#实验室		0	47.1±4.6	/
	大米	50	96.9±4.4	95.6%
		200	245.2±16.7	96.0%
		0	189.4±7.2	/
	面条	50	244.8±4.9	110.9%
		200	377.1±15.2	93.8%

## 五、与现行相关法律法规和标准的关系

本标准的内容与现行的法律、法规及强制性标准无冲突，标准的编写符合 GB/T 1.1-2020 的要求。

本标准的技术指标目前农业行业标准《NY/T 2890-2016 稻米中

$\gamma$ -氨基丁酸的测定 高效液相色谱法》规定适用于稻米中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定，然而目前产业中稻米制品、小麦、玉米、杂粮等谷物及制品中的检测也存在很大需求。同时，该检测方法需要采用化学衍生，易出现衍生不完全，耗时长、干扰大等问题，导致测定结果不够准确。

## 六、实施推广建议

本标准适用于谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定，主要面向农产品和食品生产企业、检测机构、科研单位及监管部门，尤其适用于主粮产区和功能性食品产业集中区域。在推广过程中，建议由行业协会牵头组织线上线下结合的宣贯培训，重点面向检测机构和企业质检部门，详细解读方法原理、操作流程及质量控制要点，同时可选取代表性企业和实验室开展试点示范，积累数据并优化流程，形成可复制的推广案例。技术层面需提供标准操作视频、质控样品及典型色谱-质谱图谱以支持方法验证，并明确液相色谱-串联质谱仪的最低性能要求，推荐符合条件的主流设备型号，同时定期组织实验室间比对以确保检测结果一致性。标准实施效果可通过短期指标（如1年内采纳实验室数量、检测报告引用率及用户满意度）和长期指标（如行业检测数据偏差率变化及对质量控制水平的提升效果）进行综合评价，未来可根据技术发展适时修订标准，以保持其先进性和适用性。

## 七、团体标准涉及专利的说明

本标准不涉及专利。

## 八、重大分歧意见的处理过程和依据

无。

团体标准《谷物及制品中 $\gamma$ -氨基丁酸的测定 液相色谱-串联质谱法》

编制组

2025 年 12 月 8 日