基于气相色谱-串联质谱技术测定白酒中12种生物胺

吴永强[1]，王 寅[1]，林 莉[1]，范玉梅[1,*]，包政昆[2]
（1.泸州市疾病预防控制中心，四川 泸州 646000；2.西南民族大学药学与食品学院，四川 成都 610041）

摘 要：基于气相色谱-串联质谱（GC-MS/MS）法建立同时测定白酒中12种生物胺的方法。白酒样品经低温氮气干燥-硅烷化衍生，利用中等极性SH-I-17Sil MS毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）分离，采用多反应监测（MRM）模式，以内标法定量。结果表明，*β*-苯乙胺、烟酰胺、酪胺、章鱼胺和多巴胺线性范围为0.01～0.40 mg/L、腐胺、尸胺、胍丁胺和组胺线性范围为0.02～0.40 mg/L、色胺和5-羟色胺线性范围为0.005～0.200 mg/L、亚精胺线性范围为0.01～0.20 mg/L，决定系数均大于0.995，检出限为0.05～2.58 μg/L，定量限为0.17～8.60 μg/L，平均加标回收率为74.3%～114.0%，精密度实验结果相对标准偏差（RSD）为1.27%～10.04%。146份白酒样品中12种生物胺总质量浓度为12.7～152 μg/L ，其中腐胺、色胺和酪胺检出率位于前3位，分别为97.26%、70.55%和69.86%，所有白酒样品均未检出5-羟色胺。该检测方法具有良好的适用性与可靠性，可实现白酒中12种生物胺同时测定。

关键词：生物胺；白酒；气相色谱-串联质谱法；腐胺；色胺；酪胺

Determination of 12 Biogenic Amines in Baijiu Based on Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Technique

WU Yongqiang[1], WANG Yin[1], LIN Li[1], FAN Yumei[1,*], BAO Zhengkun[2]
(1. Luzhou Center for Disease Control and Prevention, Luzhou 646000, China;
2. College of Pharmacy and Food, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: A method for simultaneous determination 12 biogenic amines in Baijiu was established based on gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). Baijiu samples were prepared through low-temperature nitrogen drying and silylation derivatization, then separated using a medium-polarity SH-I-17Sil MS capillary column (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) and detected by multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified with internal standard method. The results showed that the linear ranges for *β*-phenethylamine, nicotinamide, tyramine, octopamine and dopamine were 0.01–0.40 mg/L, for putrescine, cadaverine, agmatine and histamine were 0.02–0.40 mg/L, for tryptamine and 5-hydroxytryptamine were 0.005–0.200 mg/L, and for spermidine were 0.01–0.20 mg/L, respectively. All the determination coefficients were above 0.995, the limits of detection (LOD) were 0.05–2.58 μg/L, and the limits of quantification (LOQ) were 0.17–8.60 μg/L. The average spiked recovery rates were 74.3%–114.0%, and the relative standard deviations (RSDs) of the precision experiments were 1.27%–10.04%. The total contents of the 12 biogenic amines were 12.7–152 μg/L in 146 Baijiu samples. Among them, the detection rates of putrescine, tryptamine and tyramine were relatively higher, which were 97.26%, 70.55% and 69.86%, respectively, and 5-hydroxytryptamine was not detected in all Baijiu samples. This detection method had good applicability and reliability, which could simultaneously determine 12 biogenic amines in Baijiu.

Keywords: biogenic amine; Baijiu; gas chromatography-tandem mass spectrometry; putrescine; tryptamine; tyramine
DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.039
中图分类号：TS262.3；O657.63 文献标志码：A 文章编号：0254-5071（2026）04-284-07

收稿日期：2025-10-13
基金项目：泸州市青年科技人才项目（2023RQN183）
第一作者简介：吴永强（1991—），男，主管技师，学士，研究方向为食品安全与食品检测。E-mail: 676609186@qq.com
*通信作者简介：范玉梅（1986—），女，副主任医师，学士，研究方向为食品安全与食品卫生。E-mail: 21057224@qq.com

引文格式：
吴永强, 王寅, 林莉, 等. 基于气相色谱-串联质谱技术测定白酒中12种生物胺[J]. 中国酿造, 2026, 45(4): 284-290. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.039. http://www.chinabrewing.net.cn
WU Yongqiang, WANG Yin, LIN Li, et al. Determination of 12 biogenic amines in Baijiu based on gas chromatography-tandem mass spectrometry technique[J]. China Brewing, 2026, 45(4): 284-290. (in Chinese with English abstract) DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2026.04.039. http://www.chinabrewing.net.cn

生物胺是指一类具有脂肪族、芳香族或杂环结构的氨基碱性有机化合物，一般由相应氨基酸前体物在对应的脱羧酶作用下生成[1]，其在生物体内作为合成生物碱、核苷酸、激素、蛋白质等的前体物质，发挥着积极的生理作用[2]。适量的生物胺可促进生物体的生长、增强代谢作用并清除自由基，但过量的生物胺可能会导致人体代谢紊乱和中毒，引发头痛、心悸、呕吐、腹泻及高血压危象等症状，对神经系统和心血管系统产生危害[3-5]。已有多篇报道表明生物胺广泛存在于白酒[6-8]、啤酒[9-11]、葡萄酒[11-12]和黄酒[11,13]等酒类饮品中。由于乙醇对胺氧化酶活性有抑制作用，可显著增强生物胺的生理毒性，因而酒精性饮料中过量的生物胺在乙醇的增强作用下会加剧不利影响[14-16]，因此许多国家制定了酒类饮品中生物胺的限量标准，德国规定葡萄酒中组胺的最大允许质量浓度不得超过2 mg/L[17]，法国为8 mg/L，荷兰为3.5 mg/L，比利时为6 mg/L[6]。尽管全球尚无针对酒类饮品中生物胺总含量的统一标准，但对于食品质量安全而言，生物胺浓度的监测必不可少。

生物胺的检测方法丰富多样，在食品分析领域应用较为广泛的主要包括紫外-可见分光光度法[18-19]、高效液相色谱法[7,20-21]、气相色谱法[12,22]、气相色谱-质谱法[23-24]、高效液相色谱-串联质谱法[11,25-26]及气相色谱-串联质谱法（gas chromatography-tandem mass spectrometry，GC-MS/MS）[27]等。紫外-可见分光光度法灵敏度低，在定量限较低的情况下，该方法无法满足要求。高效液相色谱法需用丹磺酰氯进行衍生以增强其在荧光或紫外检测器上的响应，该衍生试剂可与白酒中的多种游离氨基酸发生反应，影响目标物的准确定量。气相色谱法需要繁琐的衍生反应，液相色谱-质谱法仪器昂贵，检测成本高，前处理较为繁琐。GC-MS/MS法具有原理简单，操作便捷，强抗干扰能力，高准确性和灵敏性的特点，非常适用于痕量化合物的分析检测。李芳芳等[27]采用GC-MS/MS法测定白酒中6种生物胺。该方法灵敏度高，能检测到较低浓度的生物胺，适用于白酒中6种生物胺的定量检测。然而该方法只测定白酒中苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、腐胺和色胺6种生物胺，无法全面了解白酒中的生物胺的总含量，另外该报道采用正丁醇/三氯甲烷混合溶液提取目标物，液液萃取后硅烷化衍生，前处理相对比较繁琐，增加了样品制备的复杂性和时间成本。杨金川[28]、王娜[29]等分别采用固相萃取或直接进样结合GC-MS/MS法测定白酒中吡嗪类化合物，2种方法均具有良好的准确度和精密度。吴爱英等[30]采用GC-MS/MS法同时测定白酒中17种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量。该研究以正己烷为萃取剂提取白酒中塑化剂，通过前处理条件优化正交试验，17种塑化剂的平均回收率为75.68%～98.56%，证明GC-MS/MS在白酒塑化剂分析中已获得可靠的实验结果。张菁菁等[31]采用GC-MS/MS法测定白酒中的甲醇含量。此方法最大的优势是样品直接进样，省去了蒸馏等繁琐步骤，大幅缩短检测时间，同时凭借多反应监测（multiple reaction monitoring，MRM）模式的特异性，有效避开了白酒中其他挥发性成分的干扰，兼具简单、快速、高灵敏度的特点。Huang Yongji等[32]采用GC-MS/MS测定白酒中风味物质，联合电子鼻、顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱和顶空-气相色谱-离子迁移谱3种技术，对4种典型香型白酒的关键风味化合物进行对比分析。Yang Kangzhuo等[33]使用GC-MS/MS测定多种香型白酒中挥发性酚类化合物，研发无需样品预处理的原位检测技术。

生物胺类化合物极性强、挥发性低、热稳定性差。在GC中可以借助化学衍生反应增加样品的挥发性，提高检测灵敏度。硅烷化衍生是GC分析中常用的衍生方法，其原理是利用三甲基硅烷基取代样品生物胺分子中的活泼氢原子，减小氢键束缚，降低化合物极性，形成的生物胺衍生产物的挥发能力更强。同时，衍生产物的稳定性也因为包含活泼氢的反应位点数减少而加强。硅烷化衍生具有操作简便、快捷，对环境更加绿色友好的特点。

本研究建立一种同时测定白酒中12种生物胺含量的快速方法。将白酒试样在低温氮气吹干，经硅烷化衍生后使用中等极性SH-I-17Sil MS毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）分离，采用 MRM模式，以内标法定量，并进行方法学考察和验证，检测四川省泸州市内各白酒生产企业白酒样品中生物胺，比较不同白酒中生物胺含量的差异，为白酒食品安全及质量控制提供方法支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

146批次浓香型白酒样品（乙醇体积分数39%～79%） 四川泸州白酒生产企业；1,7-二氨基庚烷（纯度98.5%）、烟酰胺（纯度99.7%）、β-苯乙胺（纯度99.9%）、胍丁胺（纯度98.5%）、腐胺（纯度

99.7%）、尸胺（纯度99.9%）、组胺（纯度99.9%）、酪胺（纯度98.0%）、多巴胺（纯度98.0%）、亚精胺（纯度99.8%)、色胺（纯度99.2%）、5-羟色胺（纯度99.9%）标准品　天津阿尔塔科技有限公司；章鱼胺标准品（纯度＞98%）　上海安谱实验科技股份有限公司；吡啶（纯度＞99.8%）　上海阿拉丁生化科技股份有限公司；*N*,*O*-双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺（*N*,*O*-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide，BSTFA）（纯度均≥99%）、三甲基氯硅烷（trimethylchlorosilane，TMCS）（纯度均≥99%）　美国Thomas Scientific公司；超纯水　实验室纯水仪自制。

1.2　仪器与设备

GCMS-TQ8040NX气相色谱-三重四极杆质谱仪（配有电子电离源及GCMSsolution5.54数据处理系统）　日本Shimadzu公司；ADVANTAGE A10纯水机　美国密理博公司；MHS-60涡旋混匀器、MFV-24Plus氮吹仪　广州得泰仪器科技有限公司；ME204分析天平　瑞士梅特勒-托利多公司；TGL-16高速冷冻离心机　四川蜀科仪器有限公司；SFG-01B干燥箱　黄石市恒丰医疗器械有限公司。

1.3　方法

1.3.1　标准溶液配制

生物胺标准储备液配制：分别精密量取适量12种生物胺标准溶液，置于10 mL容量瓶，使用纯水定容，配制成10 mg/L混合标准储备溶液，于4 ℃保存。

生物胺标准工作液配制：精密量取适量上述混合标准储备液，使用蒸馏水配制各质量浓度标准溶液。

内标溶液配制：精密量取适量1,7-二氨基庚烷标准溶液，置于10 mL容量瓶，使用纯水定容，配制成0.5 mg/L内标溶液，于4 ℃保存。

1.3.2　标准溶液及白酒样品前处理

准确量取标准溶液或白酒试样200 μL置于1.5 mL离心管中，加入0.5 mg/L内标溶液10 μL，封盖离心管，涡旋1 min混合均匀，打开离心管盖，在35 ℃氮吹仪中放置10 min后开启氮气并吹干。

准确加入100 μL无水吡啶至上述离心管中，封盖并在30 ℃摇床中振荡90 min复溶，再向离心管中准确加入50 μL衍生化试剂（BSTFA∶TMCS＝99∶1，*V*/*V*），封盖后在45 ℃摇床中振荡衍生120 min，将离心管于4 ℃、16 000×*g*条件下离心3 min，准确移取上清液100 μL至1.5 mL进样瓶内插管中，得到生物胺标准溶液或白酒试样衍生液，待测。

1.3.3　仪器条件

GC条件：SH-I-17Sil MS毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；升温程序为初始温度120 ℃，保持0.5 min，以10 ℃/min升温至200 ℃，再以15 ℃/min升温至320 ℃，保持5 min；进样口温度280 ℃；载气为高纯氦气（纯度99.999%）；流量1 mL/min，不分流进样；进样体积1 μL。

MS条件：电子电离源，电子能量70 eV，灯丝电流150 μA；采集模式为MRM；碰撞气为高纯氩气（纯度99.99%）；离子源温度230 ℃；接口温度280 ℃；检测器电压为调谐电压0.7 kV。

1.3.4　白酒样品体系温度优化

以白酒样品为基质，分别考察氮气吹干时白酒试样体系温度（25、30、35、40、45、50 ℃）对腐胺和尸胺平均回收率的影响，确定氮气吹干时白酒样品体系温度。

1.3.5　色谱柱及色谱柱初始温度优化

在1.3.3节GC条件的基础上，采用标准溶液依次考察3种不同极性色谱柱：SH-I-5Sil MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）、SH-I-35Sil MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）和SH-I-17Sil MS色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）对12种生物胺分离效果的影响，同时优化色谱柱初始温度（80、100、120、140 ℃），根据生物胺信噪比确定最适色谱柱和初始温度。

1.3.6　基质效应（matrix effect，ME）评价

ME普遍存在于质谱分析中，主要是由于样品中基质组分与目标化合物在离子化过程中产生电离竞争，导致目标化合物的质谱信号增强或抑制的现象。通过比较基质匹配标准溶液与纯溶剂配制的混合标准溶液的定量离子对响应强度，考察白酒中12种生物胺的ME。ME计算公式如下：

$$\mathrm{ME}/\% = \frac{A - A_0}{B - B_0} \times 100$$

式中：*A*为基质匹配标准溶液中目标物定量离子对的峰面积；A_0为基质空白溶液中目标物定量离子对的峰面积；*B*为纯溶剂标准溶液中目标物定量离子对的峰面积；B_0为纯溶剂空白溶液中目标物定量离子对的峰面积。

ME＜80%时，为强基质抑制效应；当80%＜ME＜120%时，为弱基质效应；当ME＞120%时，为强基质增强效应[28]。

1.3.7　方法学考察

按照1.3.1节方法制备12种生物胺系列质量浓度标准溶液，并按照1.3.2节衍生过程制备生物胺衍生液，经GC-MS/MS分析后，以生物胺与内标物质量浓度比为横坐标、峰面积比为纵坐标绘制标准曲线并得到回归方程，并以3倍和10倍信噪比计算检出限和定量限。

选取乙醇体积分数52%白酒基质，添加12种生物胺混合标准溶液，添加水平分别为0.01、0.05、0.10 mg/L，每个加标实验平行6次（*n*＝6），计算相对标准偏差（relative standard deviation，RSD）。

1.4　数据处理

采用GCMSsolution 4.54软件处理数据；采用Microsoft Excel 2016绘图。

2　结果与分析

2.1　白酒试样体系温度优化

生物胺分子结构中有一个或多个氨基基团，挥发性较差，而白酒生产过程中的蒸馏阶段一般不超过100 ℃[34-35]，本研究突破传统样品中生物胺提取技术局限，通过控制白酒试样体系温度，使用氮气直接吹干实现对白酒中生物胺的富集。白酒试样在25、30、35、40、45、50 ℃ 6个体系温度下，考察腐胺和尸胺加标回收率（加标量0.05 mg/L），以确定最佳的氮气吹干时白酒试样体系温度。由图1可知，白酒试样体系温度在25 ℃时，腐胺和尸胺的回收率分别为78.72%和79.27%；白酒试样体系温度在35 ℃时，腐胺和尸胺的回收率分别为75.58%和76.99%；白酒试样体系温度在45 ℃时，腐胺和尸胺的回收率分别为67.15%和70.86%；随着白酒试样体系温度在25～50 ℃范围内升高，腐胺和尸胺加标回收率逐渐降低，可能原因是作为12种生物胺中沸点最低的2种生物胺腐胺和尸胺挥发损失的质量随着体系温度升高而逐渐增加，从而加标回收率结果呈逐渐降低趋势。因此，选定35 ℃作为氮气吹干时最佳酒试样体系温度。

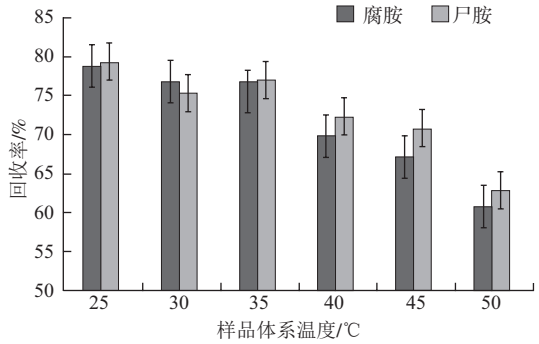


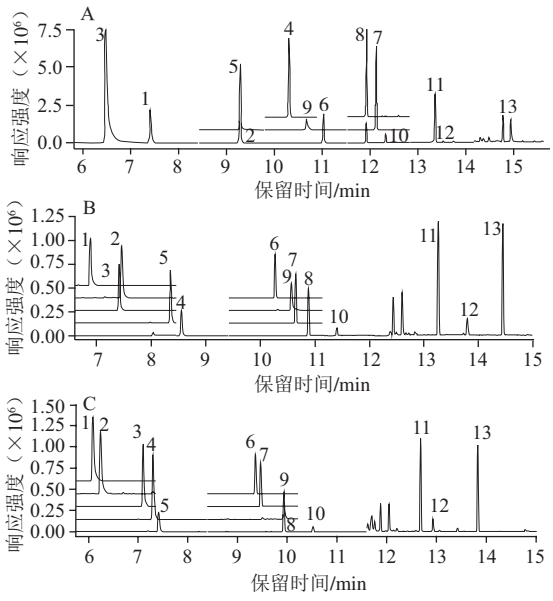
图1　白酒样品体系温度对腐胺和尸胺回收率的影响

Fig. 1　Effect of Baijiu samples system temperature on the recovery rates of putrescine and cadaverine

2.2　色谱柱及GC条件优化

2.2.1　色谱柱选择

依次考察3种不同极性色谱柱（SH-I-5Sil MS、SH-I-35Sil MS和SH-I-17Sil MS）对12种生物胺的分离效果。由图2A可知，以SH-I-5Sil MS色谱柱为分离柱时，烟酰胺和*β*-苯乙胺色谱峰形拖尾严重，组胺和亚精胺色谱峰响应较低，其他8种生物胺和内标物1,7-二氨基庚烷峰形良好；由图2B可知，以SH-I-35Sil MS色谱柱为分离柱时，*β*-苯乙胺、烟酰胺、腐胺和组胺色谱峰形呈现拖尾现象，其他8种生物胺生物胺色谱峰均峰形良好；由图2C可知，以SH-I-17Sil MS色谱柱为分离柱时，*β*-苯乙胺与腐胺的色谱峰存在拖尾现象，其余10种生物胺则呈现对称峰形，分离效果良好；此条件下，仪器灵敏度满足实际白酒样品中生物胺的检测需求。因此，选定最适中等极性SH-I-17Sil MS色谱柱。



A. SH-I-5Sil MS色谱柱；B. SH-I-35Sil MS色谱柱；C. SH-I-17Sil MS色谱柱。
1. *β*-苯乙胺；2.腐胺；3.烟酰胺；4.尸胺；5.胍丁胺；6.酪胺；7. 1,7-二氨基庚烷；8.章鱼胺；9.组胺；10.多巴胺；11.色胺；12.亚精胺；13. 5-羟色胺。

图2　12种生物胺及内标标准溶液在不同极性色谱柱条件下的分离效果

Fig. 2　Separation effects of 12 biogenic amines and internal standard solution

2.2.2　色谱柱初始温度的优化

表1　不同色谱柱初始温度条件下12种生物胺信噪比

Table 1　Signal-to-noise ratio of 12 biogenic amines under different initial temperature of column conditions

序号	生物胺	80 ℃	100 ℃	120 ℃	140 ℃
1	*β*-苯乙胺	2 671.56	2 455.75	8 743.83	2 248.50
2	腐胺	102.75	165.76	405.10	228.45
3	烟酰胺	6 380.90	8 172.74	8 872.68	3 750.04
4	尸胺	9 122.60	18 735.60	31 698.60	18 625.00
5	胍丁胺	658.67	1 241.83	1 158.70	728.40
6	酪胺	7 385.78	14 999.63	19 297.88	13 979.50
7	章鱼胺	510.25	1 032.27	1 789.47	1 585.28
8	组胺	30.21	393.40	611.10	698.55
9	多巴胺	462.17	709.50	908.50	795.50
10	色胺	6 460.63	7 385.44	12 106.58	11 628.31
11	亚精胺	208.00	208.00	184.86	217.91
12	5-羟色胺	735.22	659.78	657.77	694.91

在选定SH-I-17Sil MS色谱柱为最佳分离柱基础上，考察不同色谱柱初始温度（80、100、120、140 ℃）对12种生物胺灵敏度的影响。由表1可知，色谱柱初始温度80 ℃时，保留时间小于色胺的9种生物胺色谱峰展宽使方法灵敏度较低，尤以组胺最为明显，SNR仅为30.21；色谱柱初始温度100 ℃时，12种生物胺信噪比与色谱柱初

始温度80 ℃时相似；色谱柱初始温度120 ℃时，12种生物胺色谱峰峰形良好，信噪比均处于较高水平；与初始温度120 ℃时比较，色谱柱初始温度140 ℃时，β-苯乙胺、腐胺、烟酰胺和尸胺4种生物胺信噪比降低较为明显。

白酒试样氮气吹干后加入吡啶对试样残渣复溶，吡啶是待测白酒衍生后的主要成分，吡啶沸点为115.2～115.3 ℃[36]，色谱柱初始温度80 ℃和100 ℃时，吡啶在色谱柱内与生物胺衍生产物共存时间较长，较强溶剂化效应促使低沸点生物胺衍生产物出现双峰，从而使生物胺灵敏度降低，柱温箱初始温度越低，吡啶在色谱柱内停留时间越长，溶剂化效应对目标物影响越大。而色谱柱初始温度120 ℃时，吡啶进入色谱柱后呈气态，在氦气驱动下以最快的速度洗脱，与生物胺共存时间较短，对生物胺衍生物的影响最小，各生物胺色谱峰峰形良好，且灵敏度处于最佳水平。色谱柱初始温度140 ℃时，β-苯乙胺、腐胺、烟酰胺和尸胺等生物胺因沸点较低，与基体中衍生试剂分离效果不好，使生物胺峰形变差，从而影响了保留时间较短的4种生物胺的灵敏度。因此，选定最适色谱柱初始温度为120 ℃。

2.3 MS条件优化

将10 μg/mL的12种生物胺标准溶液按1.3.2节方法衍生后经GC-MS/MS全扫描（*m/z* 45～500），选择生物胺本体的碎片作为前体离子，再对前体离子进行二级MS扫描，通过优化碰撞能量（collision energy，CE），使特征产物离子信号达到最大，选择信号高、干扰小的2个离子对作为各生物胺的定量和定性离子对。优化的MS条件见表2。

表2 12种生物胺及1,7-二氨基庚烷MS参数

Table 2 MS parameters of 12 biogenic amines and 1,7-diaminoheptane

序号	生物胺	保留时间/min	定量		定性	
			离子对（*m/z*）	CE/eV	离子对（*m/z*）	CE/eV
1	β-苯乙胺	6.120	250.0＞176.1	12	250.0＞160.1	20
2	腐胺	6.265	214.10＞126.1	12	214.10＞99.0	15
3	烟酰胺	7.110	179.1＞75.0	15	179.1＞136.1	9
4	尸胺	7.310	375.0＞174.2	10	375.0＞73.1	30
5	胍丁胺	7.425	314.0＞128.2	15	314.0＞171.2	25
6	酪胺	9.360	338.2＞264.1	12	338.2＞250.1	12
7	1,7-二氨基庚烷（内标）	9.465	9.465	28	403.0＞146.2	18
8	章鱼胺	9.935	267.2＞73.0	24	267.2＞193.1	9
9	组胺	9.940	312.1＞240.1	18	226.1＞211.1	18
10	多巴胺	10.520	426.2＞73.0	27	426.2＞338.2	12
11	色胺	12.675	273.0＞130.1	18	273.0＞59.1	24
13	亚精胺	12.925	174.1＞86.0	12	174.1＞100.1	9
13	5-羟色胺	13.825	174.1＞86.00	15	86.0＞59.0	15

2.4 ME评价

由表3可知，12种生物胺在白酒基质中ME为91%～115%，表明12种生物胺存在弱基质效应。为了降低ME对定量准确度的影响，本研究采用内标法标准曲线补偿基质效应。

表3 12种生物胺在纯溶剂和基质中的响应值及ME

Table 3 Response values and matrix effects of 12 biogenic amines in pure solvents and matrices

序号	生物胺	A	A_0	B	B_0	ME/%
1	β-苯乙胺	743 801	0	820 894	0	91
2	腐胺	123 953	0	127 58	0	97
3	烟酰胺	42 229	0	41 062	0	103
4	尸胺	98 541	1 657	85 105	0	114
5	胍丁胺	174 910	774	151 709	0	115
6	酪胺	25 834	0	25 041	0	103
7	章鱼胺	78 701	155	25 041	0	110
8	组胺	247 304	4 209	226 588	0	107
9	多巴胺	83 674	0	82 854	0	101
10	色胺	6 227	0	6 830	0	91
11	亚精胺	17 877	0	18 821	0	95
12	5-羟色胺	200 922	0	180 593	0	111

2.5 方法学验证

2.5.1 标准曲线回归方程、线性范围、决定系数、检出限及定量限

按照优化条件对12种生物胺标准工作溶液进行测定，以定量离子对与内标的峰面积比值（Y）为纵坐标，对应的质量浓度比值（X）为横坐标绘制生物胺标准品标准曲线。由表4可知，各生物胺线性关系良好，决定系数（R^2）均大于0.995，满足相关GB/T 27404—2026《实验室质量控制规范 食品理化检测》[37]要求。12种生物胺检出限为0.05～2.58 μg/L，定量限为0.17～8.60 μg/L，说明该方法灵敏度高，可用于白酒中12种生物胺的定量检测。

表4 12种生物胺标准曲线回归方程、线性范围、决定系数、检出限和定量限

Table 4 Standard curve regression equations, linear range, determination coefficient, LOD and LOQ of 12 biogenic amines

序号	生物胺	线性方程	线性范围/（mg/L）	决定系数	定量限/（μg/L）	检出限/（μg/L）
1	β-苯乙胺	y=0.734 0x−0.033 9	0.01～0.40	0.999 9	0.85	0.85
2	腐胺	y=0.804 3x−0.798 2	0.02～0.40	0.999 4	4.01	1.20
3	烟酰胺	y=4.375 7x−0.346 1	0.01～0.40	0.999 8	1.06	0.32
4	尸胺	y=1.365 2x−1.112 8	0.02～0.40	0.999 9	0.44	0.13
5	胍丁胺	y=0.253 4x−0.266 6	0.02～0.40	0.999 8	6.44	1.93
6	酪胺	y=0.466 2x−0.053 3	0.01～0.40	0.999 8	0.17	0.05
7	章鱼胺	y=1.297 8x+0.038 3	0.01～0.40	0.999 8	1.60	0.48
8	组胺	y=0.389 3x−0.530 5	0.02～0.40	0.999 5	8.60	2.58
9	多巴胺	y=0.038 5x−0.017 4	0.01～0.40	0.999 4	4.92	1.48
10	色胺	y=0.226 9x−0.026 4	0.005～0.200	0.999 7	0.92	0.28
11	亚精胺	y=2.346 4x−1.400 9	0.01～0.20	0.998 1	4.96	1.49
12	5-羟色胺	y=2.631 0x+0.478 9	0.005～0.200	0.999 2	6.73	2.02

2.5.2 加标回收率和精密度

由表5可知，12种生物胺平均加标回收率为74.3%～114.0%，RSD为1.27%～10.04%，表明该方法具有良好的准确度和精密度，满足GB/T 27404—2026[37]要求。

表 5　白酒中12种生物胺加标回收率和精密度实验结果（n = 6）

Table 5　Results of spiked recovery rates and precision experiments of 12 biogenic amines in Baijiu (n = 6)

序号	生物胺	0.01 mg/L		0.05 mg/L		0.10 mg/L	
		回收率	RSD/%	回收率	RSD/%	回收率	RSD/%
1	β-苯乙胺	81.76	4.76	92.69	2.88	97.36	6.40
2	腐胺	74.26	3.62	75.58	3.65	78.00	4.81
3	烟酰胺	82.39	2.36	84.07	2.05	87.95	6.69
4	尸胺	76.60	3.11	76.99	4.07	80.63	5.42
5	胍丁胺	79.55	2.25	106.57	3.55	114.02	6.72
6	酪胺	98.18	2.80	95.70	4.24	101.54	6.08
7	章鱼胺	94.02	2.61	94.33	2.19	104.82	7.14
8	组胺	86.86	3.85	79.17	7.43	83.56	10.04
9	多巴胺	78.16	3.03	103.44	4.36	111.04	8.72
10	色胺	99.09	2.53	92.67	1.27	103.60	6.86
11	亚精胺	95.53	4.45	106.00	2.61	92.87	8.12
12	5-羟色胺	95.17	4.76	106.09	7.38	99.37	6.53

2.6　实际白酒样品中生物胺检测

由表6可知，146批次白酒样品中生物胺质量浓度为12.7～152 μg/L；在检出的各类生物胺中，腐胺、色胺与酪胺的检出率位居前3，分别为97.26%、70.55%和69.86%，所有白酒样品均未检出5-羟色胺。

表 6　泸州地区浓香型白酒中12种生物胺含量测定结果

Table 6　Determination results of 12 biogenic amines contents in strong-flavor Baijiu from the Luzhou production area

序号	生物胺	检出率/%	质量浓度/（μg/L）
1	β-苯乙胺	48.63	1.19～2.68
2	腐胺	97.26	24.85～38.95
3	烟酰胺	62.60	2.18～9.98
4	尸胺	21.92	20.40～23.75
5	胍丁胺	10.96	26.51～29.04
6	酪胺	69.86	2.91～39.61
7	章鱼胺	28.77	1.02～12.21
8	组胺	16.43	34.16～37.58
9	多巴胺	1.37	16.22～18.41
10	色胺	70.55	1.03～43.66
11	亚精胺	55.47	16.54～85.26
12	5-羟色胺		

3　结　论

本研究构建了一种同时检测白酒中12种生物胺含量GC-MS/MS法。12种生物胺在15 min内完成分离且分离效果良好，决定系数均大于0.995，检出限为0.05～2.58 μg/L，定量限为0.17～8.60 μg/L，平均加标回收率为74.3%～114.0%，RSD为1.27%～10.04%，此方法满足GB/T 27404—2026[37]要求。白酒样品中生物胺含量检测结果显示，146批白酒样品中生物胺总质量浓度为12.7～152 μg/L，在检出的各类生物胺中，腐胺、色胺与酪胺的检出率位居前3，分别为97.26%、70.55%和69.86%，所有白酒样品均未检出5-羟色胺。该方法具有良好的适用性与可靠性，可有效满足白酒中痕量生物胺的精准检测需求。

参考文献：

[1] ARMAGAN Ö. A review: current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods[J]. Food Chem, 2007, 103(4): 1475-1486.

[2] 王卓花, 陈士林, 杨雅琼. 白酒食品安全与检测技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2025, 44(7): 12-19.

[3] TABANELLI G. Biogenic amines and food quality: emerging challenges and public health concerns[J]. Foods, 2020, 9(7): 859.

[4] ALVAREZ M A, MORENO-ARRIBAS M V. The problem of biogenic amines in fermented foods and the use of potential biogenic amine-degrading microorganisms as a solution[J]. Trends Food Sci Technol, 2014, 39(2): 146-155.

[5] HUNGERFORD J M. Scombroid poisoning: a review[J]. Toxicon, 2010, 56(2): 231-243.

[6] SHI N, LI W X, LIU Y W, et al. One-pot derivatization/magnetic solid-phase extraction combined with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection for rapid analysis of biogenic amines in alcoholic beverages[J]. Food Chem, 2024, 460(3): 140754.

[7] 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.

[8] 范文来, 徐岩, 温永柱, 等. 白酒发酵与蒸馏过程中5种生物胺变化[J]. 食品工业科技, 2015, 36(9): 144-146.

[9] LI C Y, HAN X Y, HAN B, et al. Survey of the biogenic amines in craft beer from the Chinese market and the analysis of the formation regularity during beer fermentation[J]. Food Chem, 2023, 405: 134861.

[10] 栾光辉, 刘春凤, 李琦. 不同啤酒生物胺含量的比较[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(1): 176-180.

[11] 徐潇颖, 张一涵, 梁晶晶. 通过式固相萃取-UPLC-MS/MS测定发酵酒中15种生物胺[J]. 中国酿造, 2025, 44(8): 263-269.

[12] 杨静, 王琨, 周元. 气相色谱-电子捕获检测器分析葡萄酒中的8种生物胺[J]. 中国酿造, 2023,42(2): 228-234.

[13] CHEN G M, LI W L, TONG S G, et al. Effects of the microbial community on the formation of volatile compounds and biogenic amines during the traditional brewing of Hongqu rice wine[J]. Curr Res Food Sci, 2022, 5: 1433-1444.

[14] KAREM H A, DANIEL D, APOLINARIA G, et al. Identification of biogenic amines-producing lactic acid bacteria isolated from spontaneous malolactic fermentation of Chilean red wines[J]. LWT-Food Sci Technol, 2016, 68: 183-189.

[15] PRESTER L. Biogenic amines in fish, fish products and shellfish: a review[J]. Food Addit Contam A, 2011, 28(11): 1547-1560.

[16] 张凤杰, 王德良, 李红, 等. 酒中生物胺对小鼠醉酒行为及脑中5-羟色胺含量的影响[J]. 酿酒科技, 2015(2): 40-44.

[17] EFSA Panel on Biological Hazards (BIOHAZ). Scientific opinion on risk based control of biogenic amine formation in fermented foods[J]. EFSA J, 2011, 9(10): 2393-2394.

[18] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品中生物胺的测定: GB 5009.208—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[19] 姚晓曈, 徐斐, 叶泰, 等. 双酶显色-紫外-可见分光光度法测定牛奶中组胺与腐胺的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(1): 40-44.

[20] 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.

[21] AI Y, SUN Y N, LIU L, et al. Determination of biogenic amines in different parts of *Lycium barbarum* L. by HPLC with precolumn dansylation[J]. Molecules, 2021, 26: 1046.

[22] MUNIR M A, 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.

[23] 周江平, 木玉仙, 和春映, 等. 氯甲酸异丁酯衍生结合气相色谱-质谱法测定葡萄酒和黄酒中7种生物胺的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2025, 61(3): 338-344.

[24] ARESTA A, COTUGNO P, DEVIETRO N, et al. Volatile organic compounds, indole, and biogenic amines assessment in two mediterranean irciniidae (*Porifera demospongiae*)[J]. Mar Drugs, 2021, 19: 711.

[25] ZHANG X, FANG C L, HUANG D M, et al. Determination of 8 biogenic amines in aquatic products and their derived products by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without derivatization[J]. Food Chem, 2021, 361: 130044.

[26] 李丽萍, 范赛, 张楠, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定红酒中4种生物胺含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(12): 4883-4888.

[27] 李芳芳, 王艳丽, 陈倩倩, 等. 硅烷化衍生-气相色谱-串联质谱法测定白酒中6种生物胺[J/OL]. 分析试验室, 1-12[2026-01-22]. https://link.cnki.net/urlid/11.2017.TF.20250718.0907.004.

[28] 杨金川, 黄家岭, 白雪梅, 等. SPE-GC-MS/MS法同时检测贵州酱香型白酒中12种吡嗪类化合物[J]. 中国酿造, 2025, 44(2): 261-267.

[29] 王娜, 沈毅, 庄园, 等. 气相色谱-串联质谱同时测定白酒中20种吡嗪类化合物[J]. 食品科学, 2025, 46(5): 30-37.

[30] 吴爱英, 宋纯艳, 张辰辰, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定白酒中17种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量[J]. 中国酿造, 2023, 42(4): 250-255.

[31] 张菁菁, 刘笑笑, 王小乔, 等. 气相色谱串联质谱法测定白酒中的甲醇含量[J]. 中国酿造, 2020, 39(1): 186-189.

[32] HUANG Y J, WANG L, LI Y L, et al. Comparative analysis of key flavor compounds in various Baijiu types using E-nose, HS-SPME-GC-MS/MS, and HS-GC-IMS technologies[J]. Food Chem: X, 2025, 29: 102689.

[33] YANG K Z, HE Z L, LU J L, et al. Volatile phenols: direct analysis using large-volume injection-online trapping-gas chromatography-tandem mass spectrometry (LVI-GC-MS/MS) and aroma contribution to different aroma-type of Baijiu[J]. ACS Food Sci Technol, 2024, 4(5): 1062-1071.

[34] 徐顶, 孙云权, 刘勇, 等. 白酒蒸馏过程中甑桶内部温度场特征分析[J]. 中国酿造, 2023, 42(1): 72-77.

[35] 杨婷婷, 黄永光, 左乾程, 等. 酱香白酒酿造过程糠醛及糠醇的时空分布规律及溯源分析[J]. 食品科学, 2025, 46(5): 38-47.

[36] BUDAVARI S, O'NEIL M J, SMITH A, et al. The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals[M]. Whitehouse Station: Merck & Co Inc, 1996.

[37] 国家质量监督检验检疫总局, 国家标准化管理委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2026[S]. 北京: 中国标准出版社, 2026.