

QuEChERS-UPLC-MS/MS 法测定酱油中 8 种生物胺

周朝晖

(广东珠江桥生物科技股份有限公司, 广东广州 510100)

摘要: 建立了同时测定酱油中 8 种生物胺的超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 分析方法。样品中加入 1,7-庚二胺作为内标, 以水稀释和氨水调节 pH 值后, 加入乙腈进行液液萃取, 盐析分层, 萃取液经 QuEChERS 净化, 调整酸度、浓缩、复溶后, 以 UPLC-MS/MS 分离测定, 内标法定量。在优化条件下, 8 种待测物在 5.0 $\mu\text{g/L}$ ~ 500 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.998; 方法检出限为 30 $\mu\text{g/kg}$ ~ 60 $\mu\text{g/kg}$, 方法定量限为 120 $\mu\text{g/kg}$ ~ 250 $\mu\text{g/kg}$; 在酱油样品中进行 2 个水平的添加实验 ($n=6$), 平均回收率为 83.7%~110%, 相对标准偏差为 3.8%~11.5%。实际酱油样品检测结果显示, 酱油中酪胺和苯乙胺的含量最高。本方法准确、灵敏、快速, 适用于酱油中 8 种生物胺的同时测定。

关键词: 生物胺; 酱油; 超高效液相色谱-串联质谱; QuEChERS

文章编号: 1673-9078(2016)07-255-260

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.7.039

Determination of Eight Biogenic Amines in Soy Sauce by Using QuEChERS and Ultra-high Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

ZHOU Chao-hui

(Guangdong Pearl River Bridge Biotechnology Co., Ltd, Guangzhou 510100, China)

Abstract: An ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was established for the simultaneous determination of eight biogenic amines in soybean sauce. 1, 7-Heptanediamine was added to the samples and used as the internal standard. Samples were diluted in water and pH values were adjusted using ammonia water. The sample solution was then extracted by acetonitrile using liquid-liquid extraction and salting out methods. The extract was subsequently purified by using Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe (QuEChERS). After the acidity of the extract was adjusted and the solution was concentrated and reconstituted, all samples were separated and measured by using UPLC-MS/MS and quantitatively AND analyzed using an internal standard method. Under the optimized conditions, the calibration curves of eight analytes showed a good linearity over a concentration range of 5.0~500 $\mu\text{g/L}$, with coefficients of determination (R^2) greater than 0.998. The limits of detection (LODs) and the limits of quantitation (LOQs) of the method were in the range of 30~60 $\mu\text{g/kg}$ and 120~250 $\mu\text{g/kg}$, respectively. The spike and recovery experiments at two levels of concentration in soybean sauce samples ($n = 6$) were performed. The average recoveries were found to be between 83.7% and 110%, with relative standard deviation (RSD) values of 3.8~11.5%. The detection results on the actual soybean sauce samples revealed that the content of tyramine and phenylethylamine were the highest in the samples. The developed method is accurate, sensitive, rapid, and suitable for the simultaneous determination of eight biogenic amines in soybean sauce.

Key words: biogenic amines; soy sauce; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; quick easy cheap effective rugged safe

生物胺 (BAs) 是一类含氮碱性化合物, 根据其结构 (见表 1) 可分为脂肪胺 (腐胺、尸胺、精胺、亚精胺)、芳香胺 (酪胺、 β -苯乙胺) 和杂环胺 (组胺、色胺)^[1~3]。BAs 具有一定的生理功能, 各种动植物组织中都含有少量的生物胺。但是, 摄入过量的生物胺, 会对人体健康产生潜在危害^[1~3], 如酪胺和 β -苯乙胺

易引起高血压和偏头痛; 组胺是毒性最强的生物胺, 摄入量 8 mg 就易引起不同程度的食物中毒, 严重的甚至危及生命; 腐胺、精胺、亚精胺、尸胺可能与亚硝酸盐反应形成致癌的亚硝胺, 也是食物腐败的指标。生物胺主要存在与发酵食品中, 是由原料中的酶或微生物代谢产生的氨基酸脱羧酶作用产生的^[2]。酱油是传统的发酵食品, 是亚洲地区饮食的重要调味品, 其

收稿日期: 2016-04-10

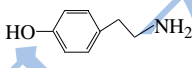
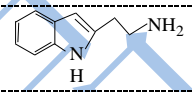

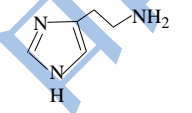

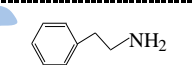
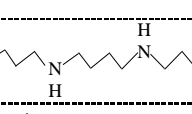
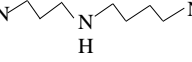
安全性与人们的健康息息相关。生物胺作为酱油发酵过程产生的一类副产物,其含量会潜在影响酱油的安全性,因此,准确快速监测酱油中生物胺的含量具有重要意义。

目前,食品中 BAs 的检测方法主要有液相色谱^[2-4-6]、毛细管电泳法^[7,8]、离子色谱法^[9]和液相色谱串联质谱法^[3,10-16]等。其中液相色谱是检测 BAs 最常用的方法,如邹阳等^[2]建立了酱油中 8 种生物胺的丹磺酰氯柱前衍生-高效液相色谱同时测定法, Mayer 等^[4]、Jain 等^[5]和 Dadakova 等^[6]应用液相色谱建立了芝士、果汁和酒精饮料等食品中生物胺的检测方法,在这些方法中,由于 BAs 分子结构中缺少发色基团,既无紫外吸收又无荧光及电化学活性,故均需要经过衍生处

理,操作繁琐,且衍生条件严格,衍生产物不稳定,方法重现性较差。有学者^[3,10-13,16]分别建立了液质法,实现了无需衍生就可以直接测定 BAs,简化了样品前处理,缩短了检测时间,且灵敏度高,定性定量准确。鉴于目前尚未见应用液相色谱串联质谱仪测定酱油中生物胺的检测报道,本研究采用快速、简便的 QuEChERS 净化技术,结合超高效液相色谱(UPLC)的快速分离以及 MS/MS 的高选择性,优化前处理和色谱质谱条件,建立了同时定性定量检测酱油中腐胺、尸胺、精胺、亚精胺、 β -苯乙胺、酪胺、组胺、色胺等 8 种生物胺的分析方法,方法快速、准确,重现性好,能够满足检测要求。

表 1 生物胺的化学性质

Table 1 Chemical properties of biogenic amines

No.	Compounds	Abbreviate	CAS No.	Structures	pKa	molecular weight
1	Tyramine (酪胺)	TYR	51-67-2		9.6	137.2
2	Tryptamine (色胺)	TRP	61-54-1		10.2	160.2
3	Putrescine (腐胺)	PUT	333-93-7		9.4-10.8	88.2
4	Histamine (组胺)	HIS	51-45-6		6.0-9.8	111.1
5	Cadaverine (尸胺)	CAD	462-94-2		9.9-11.0	102.2
6	Phenethylamine (苯乙胺)	PEA	64-04-0		10.0	121.2
7	Spermine (精胺)	SPM	71-44-3		8.9-11.5	202.3
8	Spermidine (亚精胺)	SPD	124-20-9		9.5-11.6	145.3

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

ACQUITY™ 超高效液相色谱和 Waters Xevo™ TQ MS 三重四极杆串联质谱仪(美国 Waters 公司); MS3 basic 漩涡混合器(德国 IKA 公司); KQ-500E 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Centrifuge 5804R 和 Centrifuge 5418 高速离心机(德国 eppendorf 公司); N-EVAP 112 水浴氮吹仪(美国 OA 公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

8 种生物胺(表 1)标准品和内标 1,7-庚二胺(1,7-diaminoheptane, CAS: 646-19-5),纯度均大于 98%,购于 Sigma-Aldrich 公司;乙腈、乙酸乙酯、甲

酸(均为 HPLC 级, CNW 公司); 乙酸铵(HPLC 级, Sigma 公司); 正丁醇、三氯甲烷、氯化钠、氨水(分析纯, 广州化学试剂厂); *N*-丙基乙二胺(PSA, 40-63 μm , 6 nm)、C18 和 GCB 吸附剂(德国 CNW Technologies GmbH 公司); 超纯水(18.2 M Ω ·cm)。

1.2 标准溶液的配制

分别称取适量的 9 种标准物质,用乙腈配成 200 mg/L 的单标贮备液,4 $^{\circ}\text{C}$ 贮存。吸取适量的 8 种生物胺(表 1)单标贮备液,用 10%乙腈水(V/V,下同)稀释成 1.0 mg/L 的混合标准溶液,4 $^{\circ}\text{C}$ 贮存。吸取适量的 1,7-庚二胺单标贮备液,用 10%乙腈水稀释成 10.0 mg/L,4 $^{\circ}\text{C}$ 贮存。

混合标准工作溶液:用 10%乙腈水将 1.0 mg/L 的

混合标准溶液稀释成 5.0、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/L}$ 的系列混合标准工作液, 均含 100 $\mu\text{g/L}$ 内标物 1,7-庚二胺。

1.3 样品前处理

称取 0.5 g 试样于 15 mL 塑料离心管中, 加入 100 μL 10.0 mg/L 的 1,7-庚二胺标准溶液、500 μL 氨水和 5 mL 水, 涡旋均匀, 再加入 5 mL 乙腈, 涡旋振荡 1 min, 然后加入 2 g 氯化钠, 涡旋振荡 1 min, 3500 r/min 离心 3 min, 取上层清液于 10 mL 玻璃比色管, 重复萃取 1 次, 萃取液合并于比色管中, 用乙腈定容至 10 mL, 混匀。吸取 2.0 mL 萃取液于预先装有 100 mg PSA 和 100 mg C18 吸附剂的 2.5 mL 高速离心管中, 涡旋 1 min, 12 000 r/min 离心 5 min, 吸取 1.0 mL 上清液于 10 mL 玻璃氮吹管中, 加入 100 μL 甲酸, 混匀, 置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中氮气吹干, 用 1.0 mL 10% 乙腈水涡

旋溶解, 过 0.22 μm 滤膜, 滤液供 UPLC-MS/MS 测定。

待测物含量过高的样液, 用 10% 乙腈水适当稀释至线性范围内, 再测。

1.4 UPLC-MS/MS 检测条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱 (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm); 流动相: A. 0.1% 甲酸水 (V/V), B. 0.1% 甲酸乙腈 (V/V), 梯度洗脱程序: 0.0~2.0 min, 90%~50% A; 2.0~2.1 min, 50%~90% A; 2.1~4.0 min, 90% A; 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 2 μL 。

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI), 正模式和多反应监测 (MRM) 模式; 碰撞气为氩气, 0.2 mL/min; 化合物的监测离子对 (m/z)、锥孔电压等质谱参数见表 2。

表 2 8 种待测物及内标物的质谱分析条件

Table 2 MS parameters for the analysis of eight analytes and internal standard

NO.	Compounds	Q1 mass/(m/z)	Q3 mass/(m/z)	Cone voltage/V	Collision energy/eV
1	TYR	137.9	121*/77	12	10/22
2	TRP	160.8	144*/117	10	10/22
3	PUT	88.9	72*	7	9
4	HIS	111.9	95*/68	15	15/20
5	CAD	102.9	86.1*/69.1	12	10/15
6	PEA	121.9	105*/77	15	10/25
7	SPM	202.9	112.1*/129	20	20/15
8	SPD	145.9	72.1*/112.1	15	15/15
IS	1,7-diaminoheptane	130.9	114.1*/55.1	15	10/15

注: 其中带“*”的离子为定量离子。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的选择

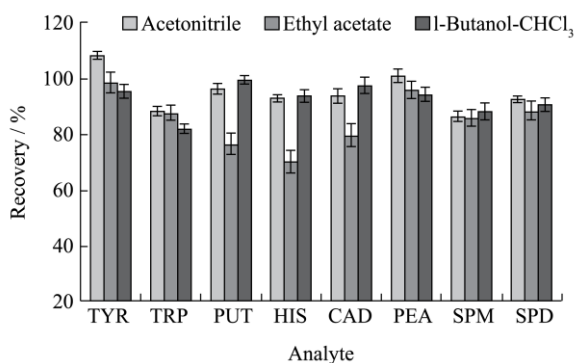


图 1 不同溶剂的萃取效果

Fig.1 Extraction effect of different solvents (n=5)

8 种生物胺均为有机碱 (pKa 值见表 1), 在中性

或酸性条件下均呈离子状态, 因此实验用氨水将待萃取样液的 pH 值调至大于 12, 使 8 种生物胺呈分子状态, 易于在有机提取剂中分配。在此条件下, 对比了乙腈、乙酸乙酯、正丁醇-三氯甲烷 (1:1, V/V) 的萃取效果。实验采用样品加标的方式进行, 并以对应溶剂提取的样品提取液配制基质标准溶液考察提取回收率情况; 其中乙腈采用盐析方式分层。实验结果如图 1 所示, 可见, 乙腈的整体萃取回收率较高, 所以选择乙腈作为萃取剂。

2.2 净化条件的选择

采用乙腈作为萃取剂, 以样品加标方式获得的样液, 与纯溶剂配制的标准溶液相比较可知尸胺、精胺和亚精胺存在基质抑制效应, 加标回收率只有 60%~70%。表明样液中可能存在抑制待测物电离的基质, 需要进一步消减。由于 QuEChERS 分散净化技术

具有简便、快速等优点,近年来在检测分析领域的应用日益增多^[17]。本实验拟采用 QuEChERS 技术消除基质干扰,对比了常用的吸附剂 C18、PSA、GCB 的净化效果。在酱油样品的乙腈提取液中添加 8 种生物胺的混合标准溶液,混匀,分别吸取 1.0 mL 样液加入预先装有不同质量的 C18、PSA、GCB 吸附剂的 2 mL 高速离心管中,经涡旋、离心后,取上清液按 1.3 节加入甲酸、浓缩和复溶后,采用 UPLC-MS/MS 测定,与纯溶剂配制的标准溶液相比较计算回收率。实验结果如图 2 所示,可见,对于 C18 和 PSA,均在用量为 100 mg 时的净化效果最好,之后回收率随着用量的增加而整体呈降低趋势;对于 GCB,对芳香胺产生明显的吸附,回收率整体随着 GCB 用量的增加而下降。鉴于 C18 和 PSA 所吸附的杂质种类不一样,C18 主要吸除脂肪等非极性杂质,PSA 主要吸附脂肪酸、有机酸、碳水化合物等极性杂质,因此,实验同时采用 C18 (100 mg) 和 PSA (100 mg) 进行净化,8 种生物胺的回收率在 85%~110%,表明获得良好的净化效果。

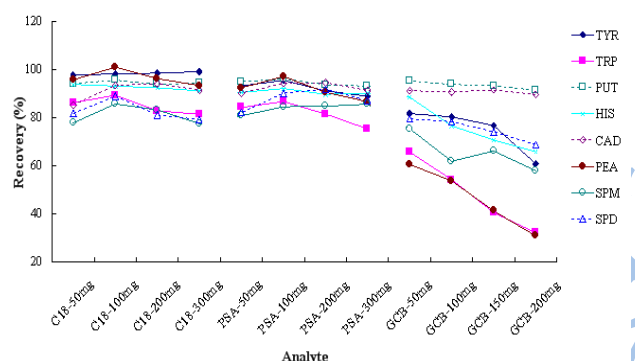


图 2 不同吸附剂的净化效果

Fig.2 Purification effect of different adsorbents

2.3 色谱质谱条件的优化

8 种生物胺和 1,7-庚二胺在 ESI 源正离子模式电离下均容易获取 H⁺, 形成[M+H]⁺, 优化毛细管电压和锥孔电压,使母离子强度最大;以确定的[M+H]⁺进行二级质谱扫描,发现在碰撞气和碰撞电压的作用下,酪胺、腐胺、尸胺、色胺、组胺和苯乙胺均出现 1 个氨分子的中性丢失,产生碎片[M+H-NH₃]⁺;亚精胺出现丢失 2 个氨分子,产生碎片[M+H-2NH₃]⁺ (m/z 112);精胺则产生碎片[M+H-(CH₂)₃N₂H₄-NH₃]⁺ (m/z 112)。根据欧盟 2002/657/EC 指令,每种化合物选择 2 个主要特征碎片离子作为定性与定量离子,优化碰撞电压,使特征碎片离子的强度达到最大。8 种生物胺的特征离子对和电离条件、碰撞条件见表 2。

实验对比了 8 种生物胺在 2 种型号色谱柱 [ACQUITY UPLC BEH HILIC 色谱柱 (50 mm×2.1

mm, 1.7 μm), ACQUITY UPLC BEH C18 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)] 上的分离效果。HILIC 色谱柱根据使用要求分别选用乙腈为有机相, 10 mmol/L 乙酸铵及用甲酸调节 pH 值分别为 3.0 和 4.0 的 10 mmol/L 乙酸铵为水相,以水相最大限值 (50%) 进行等度洗脱,实验发现,在 3 组流动相条件下,均未能找到精胺和亚精胺的色谱峰,且腐胺、尸胺和组胺的色谱峰拖尾。在 C18 色谱柱上,以乙腈-0.1%甲酸水为流动相梯度洗脱,8 种待测生物胺和 1,7-庚二胺均获得了良好的色谱峰形,为了保持流动相体系酸度的稳定,本实验同时在有机相中加入了 0.1% 甲酸 (体积比),待测物整体获得了较高和较稳定的响应值。最终确定的色谱条件为: C18 色谱柱分离,以 0.1% 甲酸水和 0.1% 甲酸乙腈为流动相梯度洗脱,优化得到的梯度洗脱程序如 1.4 节所示。生物胺混合标准溶液提取离子色谱图见图 3。

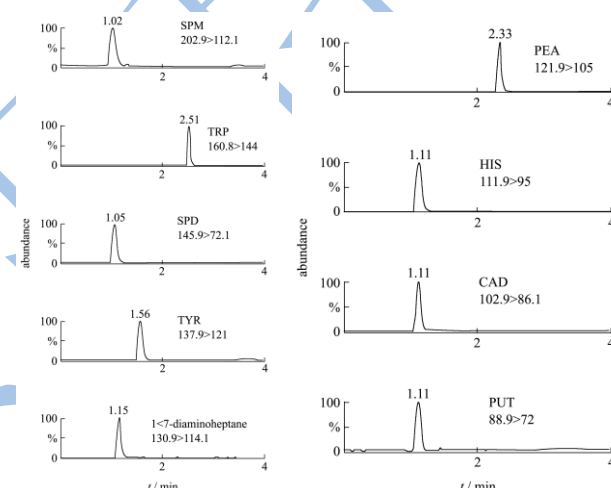


图 3 标准溶液提取离子色谱图

Fig.3 Selective ion chromatograms of the solution containing standards

2.4 线性关系和检出限

在本实验仪器条件下测定浓度范围为 5.0~500 μg/L 的 8 种待测物混合标准工作溶液 (见 1.2 节),以 8 种待测物定量离子峰面积和内标 1,7-庚二胺定量离子峰面积比值为纵坐标,以 8 种待测物浓度为横坐标进行回归分析,8 种待测物的线性方程、线性范围、相关系数见表 3,可见,相关系数均大于 0.998,表明在 5.0~500 μg/L 范围内线性关系良好;结合样品前处理稀释倍数和回收率情况,以大于等于 3 倍信噪比 (S/N) 计算 8 种待测物的方法检测限 (MLODs) 为 30~60 μg/kg,以大于等于 10 倍信噪比 (S/N) 计算 8 种待测物的方法定量限 (MLOQs) 为 120~250 μg/kg,表明方法具有较高的灵敏度。

2.5 方法回收率、精密度和实际样品检测

选取一酱油样品,按本实验方法进行2个浓度水平的添加回收和精密度实验(n=6),实验结果见表4。可见,8种待测物的平均回收率在83.7%~110%之间,相对标准偏差(RSD)在3.8%~11.5%之间,说明方法

的回收率和精密度良好。

采用本方法测定了市售的10个酱油(高盐稀态发酵和低盐固态发酵各5个),10个样品均检出生物胺,生物胺总量在53.60~1678.57 mg/kg之间,不同样品的生物胺种类和含量存在一定的差异,其中酪胺和苯乙胺的含量最高。

表3 8种目标物的线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 3 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients, LODs, and LOQs of eight analytes

Analyte	Linear ranges (µg/L)	regression equations	R	MLOD (µg/kg)	MLOQ (µg/kg)
TYR	5.0~500	y=0.0280x + 0.5115	0.999 6	30	120
TRP	5.0~500	y=0.0592x + 1.1248	0.999 0	30	120
PUT	5.0~500	y=0.0259x + 0.1753	0.999 4	30	120
HIS	5.0~500	y=0.0683x + 0.7203	0.999 5	30	120
CAD	5.0~500	y=0.0157x + 0.1390	0.998 9	30	120
PEA	5.0~500	y=0.0678x + 0.9289	0.998 3	30	120
SPM	10~500	y=0.0350x + 0.1910	0.999 0	60	250
SPD	10~500	y=0.0645x - 0.2952	0.998 9	60	250

表4 样品的添加回收和精密度实验数据

Table 4 Recoveries of the spike and accuracy test data for eight analytes in the sample

Analyte	Content /(mg/kg)	Added /(mg/kg)	Recovery /%	RSD /(%, n=6)
TYR	21.07	20.0, 40.0	110, 95.7	3.8, 4.4
TRP	2.41	2.5, 5.0	90.2, 95.5	8.7, 10.2
PUT	0.24	0.5, 1.0	92.3, 92.9	6.6, 5.3
HIS	2.35	2.5, 5.0	97.1, 103	7.1, 5.5
CAD	0.20	0.5, 1.0	91.5, 93.8	9.2, 7.0
PEA	20.13	20.0, 40.0	107, 101	5.8, 5.3
SPM	N.D.	0.5, 1.0	83.7, 88.2	11.5, 8.9
SPD	7.20	7.5, 15.0	89.6, 91.6	10.0, 7.6

3 结论

本文建立了同时检测酱油中8种生物胺的超高效液相色谱串联质谱测定方法。采用ACQUITY UPLC BEH C18色谱柱,优化0.1%甲酸水-0.1%甲酸乙腈梯度洗脱程序,使8种生物胺获得较好的保留和峰形;采用盐析-乙腈提取法,调节样液pH值,提高提取效率;采用QuEChERS净化,实现快速、良好净化,消减基质效应。方法学评价和实际样品检测情况表明,本方法灵敏、准确、快速,适于酱油中8种生物胺的定性定量检测。

参考文献

[1] Armagan O. A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods [J]. Food

Chemistry, 2007, 103: 1475-1486

[2] 邹阳,赵谋明,赵海峰.高效液相色谱法同时测定酱油中的8种生物胺[J].现代食品科技,2012,28(5):570-573

ZOU Yang, ZHAO Mou-ming, ZHAO Hai-Feng. Simultaneous determination of 8 kinds of biogenic amines in soy sauce by HPLC [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(5): 570-573

[3] 崔晓美,陈树兵,陈杰,等.基质分散固相萃取-亲水作用色谱-串联质谱法测定鲤鱼中5种生物胺的含量[J].分析化学,2013,41(12):1869-1874

CUI Xiao-mei, CHEN Shu-bing, CHEN Jie, et al. Determination of 5 kinds of biogenic amines in bonito by matrix solid phase dispersion extraction with hydrophilic interaction chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(12): 1869-1874

[4] Mayer H K, Fiechter G, Fischer E. A new ultra-pressure liquid chromatography method for the determination of biogenic amines in cheese [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217: 3251-3257

[5] Jain A, Gupta M, Verma K K. Salting-out assisted liquid-liquid extraction for the determination of biogenic amines in fruit juices and alcoholic beverages after derivatization with 1-naphthylisothiocyanate and high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1422: 60-72

[6] Dadakova E, Krizek M, Pelikanova T. Determination of biogenic amines in foods using ultra-performance liquid

- chromatography (UPLC) [J]. Food Chemistry, 2009, 116: 365-370
- [7] Sun X H, Yang X R, Wang E K. Determination of biogenic amines by capillary electrophoresis with pulsed amperometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1005: 189-195
- [8] 乔成栋,宋平顺,严祥,等.5 种生物胺的毛细管胶束电动色谱分离[J].分析化学,2007,35(1):95-98
- QIAO Cheng-dong, SONG Ping-shun, YAN Xiang, et al. Separation of biogenic amines by micellar electrokinetic chromatograph [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(1): 95-98
- [9] Sacconi G, Tanzi E, Pastore P, et al. Determination of biogenic amines in fresh and processed meat by ion chromatography and integrated pulsed amperometric detection on Au electrode [J]. Food Chemistry, 2007, 105(4): 1652-1658
- [10] 吴云辉,周爽,徐敦明.非衍生化液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种生物胺[J].色谱,2013,31(2):111-116
- WU Yun-hui, ZHOU Shuang, XU Dun-ming. Determination of eight biogenic amines in animal derived foodstuffs by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without derivatization [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(2): 111-116
- [11] Sagratini G, Fernandez-Franzon M, Berardinis F D, et al. Simultaneous determination of eight underivatized biogenic amines in fish by solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2012, 132: 537-543
- [12] Gianotti V, Chiuminatto U, Mazzucco E, et al. A new hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of seven biogenic amines in cheese [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1185: 296-300
- [13] 孙骥,施瑛,陈树兵,等.液相色谱-串联质谱法测定葡萄酒中 7 种生物胺含量[J].理化检验-化学分册,2013,49(6):697-700
- SUN Ji, SHI Ying, CHEN Shu-bing, et al. LC-MS/MS determination of 7 bio-amines in the grape [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2013, 49(6): 697-700
- [14] Cai Y P, Sun Z W, Chen G, et al. Rapid analysis of biogenic amines from rice wine with isotope-coded derivatization followed by high performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 192: 388-394
- [15] Garc í a-Villar N, Hern á ndez-Cassou S, Saurina J. Determination of biogenic amines in wines by pre-column derivatization and high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216: 6387-6393
- [16] 丁涛,吕辰,柳菡,等.高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱检测葡萄酒中 8 种生物胺[J].分析测试学报, 2014, 33(1): 27-32
- DING Tao, LV Chen, LIU Han, et al. Determination of eight biogenic amines in red wines by liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbit trap mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(1): 27-32
- [17] 罗海英,洗燕萍,侯向昶,等.QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法测定乳粉中的双氰胺[J].现代食品科技, 2013, 29(5): 1148-1153
- LUO Hai-ying, XIAN Yan-ping, HOU Xiang-chang, et al. Determination of dicyandiamide in milk powder samples by QuEChERS-Ultra-HPLC-Tandem MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 1148-1153