



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目： 高效液相色谱法定量检测浆果中的 γ -氨基丁酸
作者： 赵菲雪，张佳琳，范春林，陆旸，张紫娟
DOI： 10.13364/j.issn.1672-6510.20250053
收稿日期： 2025-03-19
网络首发日期： 2026-03-10
引用格式： 赵菲雪，张佳琳，范春林，陆旸，张紫娟. 高效液相色谱法定量检测浆果中的 γ -氨基丁酸[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250053>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250053

高效液相色谱法定量检测浆果中的 γ -氨基丁酸

赵菲雪^{1,2}, 张佳琳^{2,3}, 范春林^{2,3}, 陆 旻¹, 张紫娟^{2,3}

(1.天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457; 2. 中国质量检验检测科学研究院, 农产品安全研究中心, 北京 100176; 3. 国家市场监督管理总局重点实验室(食品质量与安全), 北京 100176)

摘要: 浆果中含有丰富的 γ -氨基丁酸 (γ -aminobutyric acid, GABA), 由于 GABA 缺少发色基团, 在使用高效液相色谱 (HPLC) 检测时需要衍生化。通过优化提取、衍生化和色谱条件, 使用 9-芴甲氧羰酰氯 (Fmoc-Cl) 作为衍生试剂, 建立高效液相色谱法定量检测浆果中 GABA 含量的方法。结果表明: 该方法具有良好的线性、低检出限、低定量限以及良好的重现性和回收率。该方法已成功应用于检测中国各地采集的 16 种 27 个浆果样品。这些浆果中的 GABA 含量差异较大, 在 5.1~847.3 mg/kg 之间。其中, 樱桃番茄 (腰果, 847.3 mg/kg)、毛酸浆 (395.8 mg/kg)、百香果 (黄金, 121.3 mg/kg)、葡萄 (夏黑, 151.9 mg/kg) 和番石榴 (红心, 137.0 mg/kg) GABA 含量较高。研究结果丰富了浆果中 GABA 含量的信息, 可用于开发富含 GABA 的功能性食品。

关键词: 浆果; γ -氨基丁酸(GABA); 高效液相色谱法; 柱前衍生化

中图分类号: O657.72; TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2026)00-0000-00

Quantitative Detection of Gamma-Aminobutyric Acid in Berries Using HPLC

ZHAO Feixue^{1,2}, ZHANG Jialin^{2,3}, FAN Chunlin^{2,3}, LU Yang¹, ZHANG Zijuan^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2. Agro-Product Safety Research Center, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

3. Key Laboratory of Food Quality and Safety for State Market Regulation, Beijing 100176, China)

Abstract: Berries contain a high level of γ -aminobutyric acid (GABA), which is beneficial to the health of consumers. Due to the lack of chromophores, derivatization is required for the high-performance liquid chromatography (HPLC) detection of GABA using ultra violet or diode array detectors. After optimizing the extraction, derivatization, and chromatography conditions, a pre-column derivatization method was developed for quantitative determination of GABA content in berries, with 9-fluorenylmethoxycarbonyl chloride (Fmoc-Cl) selected as the derivatizing reagent. The results indicated good linearity, a low limit of detection, a limit of quantification, and good reproducibility and recovery. The proposed method has been successfully applied to test 27 samples from 16 types of berries collected across China. The GABA contents in these berries varied greatly, from 5.1 to 847.3 mg/kg. Among them, cherry tomato (847.3 mg/kg), physalis pubescens L (395.8 mg/kg), passion fruit (121.3 mg/kg), grape (151.9 mg/kg), and guava (red flesh, 137 mg/kg). The obtained results enrich the available information on the content of GABA in berries and could be used for the development of GABA-enriched functional foods.

Key words: berry; γ -aminobutyric acid (GABA); HPLC; pre-column derivatization

γ -氨基丁酸 [γ -aminobutyric acid, GABA] 是一种非蛋白质氨基酸, 主要存在于人体的中枢神经系统中, 在肾脏、肝脏和血管等周边组织

和器官中也微量存在^[1]。此外, GABA 还广泛存在于细菌、真菌、蕨类以及一些高等植物中^[2-3]。GABA 在人体中起着重要作用, 它具有镇静止痛

收稿日期: 2025-03-19; 修回日期: 2025-06-06

作者简介: 赵菲雪(1999—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生; 通信作者: 陆 旻, 副教授, luyang@tust.edu.com

[4]、调节精神压力^[5]、改善睡眠^[6]并作为抑制性神经递质积极参与代谢活动的作用^[7-8]。

目前,用于定量检测 GABA 的方法主要包括比色法^[9]、氨基酸分析仪法(AAA)^[10]、薄层色谱法(TLC)^[11]、高效液相色谱法(HPLC)^[12]、高效液相色谱-串联质谱法(HPLC-MS/MS)^[13]、毛细管电泳-质谱法(CE-MS)^[14]和离子交换色谱法(IEC)^[15]。利用 HPLC 建立对发酵豆制品^[16]、茶叶^[17]、乳制品^[18],以及单一浆果中 GABA 含量的检测^[19],目前未发现针对多种浆果中 GABA 含量的统一检测方法。已有文献表明,部分浆果富含 GABA^[20-22],这不仅让浆果成为补充 GABA 的优质食物来源,也使其成为开发高价值保健品的理想原料^[23-25]。随着浆果在食品领域的应用越来越广泛,而不同浆果中的基质成分差异较大,建立一种适用于多种浆果 GABA 含量的统一检测方法尤为必要。

本研究通过优化提取和衍生条件,建立了一种操作简单、灵敏度高、选择性强的柱前衍生高效液相色谱法测定浆果中的 GABA 含量。采用该方法成功定量检测了 16 种 27 个浆果样品的 GABA 含量,为浆果功能性食品的开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

所有样品均于 2023 年 8 月至 2024 年 3 月采购(本地超市/线上购买),样品到达后挑选成熟度适当、无霉烂、无病虫害的新鲜浆果,均质、分装后 -18℃ 储存。乙腈(色谱级)、氢氧化钠,上海安谱实验科技股份有限公司;乙酸铵、甲酸、9-芴甲氧羰酰氯(Fmoc-Cl, 98%)、GABA(99%)和其他 20 种氨基酸,上海麦克林生化科技有限公司;硼酸(分析纯),北京化工厂有限责任公司;乙醇(分析纯),天津福晨化学试剂有限公司;水、一级水(Milli-Q),美国密理博公司;氨水(LC-MS, ≥25%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

LC-30AD 型高效液相色谱仪,日本岛津公司;Agilent ZORBAX Extend-C18 (3.5 μm, 2.1 mm×100 mm) C18 色谱柱,美国安捷伦科技有限公司;LBBM-600220 C18 保护柱,上海安谱实验股份有限公司;PL602-L 型电子天平、Five Easy Plus FE28 型 pH 计,瑞士梅特勒-托利多集团;KDC-40 型低速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;Microfuge 22R 型台式微量冷冻离心机,贝克曼库尔特有限公司。

1.2 标准溶液的制备

精密称取 γ-氨基丁酸标准品 200 mg 置于小烧杯中,加少量水溶解后转移至 10 mL 容量瓶中,并用水定容至刻度,制成 20 g/L 标准储备液,再用水稀释得到一系列质量浓度为 1、2、5、10、20、100 μg/mL 的标准溶液,4℃ 避光保存。

1.3 样品制备

500 mg 待测样品置于 5 mL 离心管中,加入 1 mL 80% 乙醇溶液,涡旋混匀,室温超声浸提 30 min,4000 r/min 离心 5 min,取上清液,即处理后样品溶液。

1.4 柱前衍生化

在 2 mL 离心管中依次加入 400 μL 硼酸缓冲液、200 μL 样品上清液、200 μL Fmoc-Cl 衍生试剂,涡旋混合,室温反应 5 min,10000 r/min 离心 5 min,经 0.22 μm 微孔滤膜过滤,上机检测。

1.5 色谱条件

流动相 A 为 pH 4 的 5 mmol/L 乙酸铵溶液,流动相 B 为乙腈;流量 0.3 mL/min;检测波长 265 nm;柱温 30℃;进样量 5 μL。梯度洗脱程序:0~65 min, 26% B; 65~67 min, 26%~90% B; 67~73 min, 90% B; 73~74 min, 90%~26% B; 74~80 min, 26% B。

2 结果与讨论

2.1 提取条件的优化

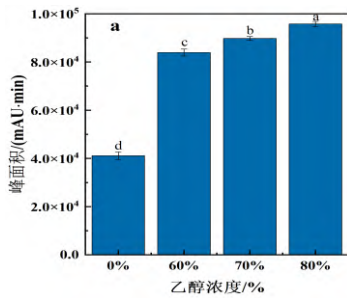
GABA 是一种小分子氨基酸,极性强,易溶于水,最初选择水作为主要提取溶剂。浆果中含有的大量色素和碳水化合物也能溶于水,所以必须优化提取条件,以减少色素和碳水化合物对提取物的干扰。由于多糖不溶于乙醇,而 GABA 微溶于乙醇,因此选择乙醇作为提取溶剂提取 GABA,以蓝莓为基质进行提取优化。

采用不同比例的乙醇溶液(纯水以及 60%、70%、80% 的乙醇)作为提取溶液。将 1 mL 提取液与 500 mg 蓝莓混合提取 GABA。经衍生化后,检测色谱中 Fmoc-GABA 的峰面积,结果如图 1(a)所示。乙醇体积分数会影响 GABA 的提取,GABA 含量随着乙醇体积分数的增加而逐渐增加,表明乙醇可以促进样品中 GABA 的提取。因此,后续实验选择 80% 乙醇作为提取溶剂。

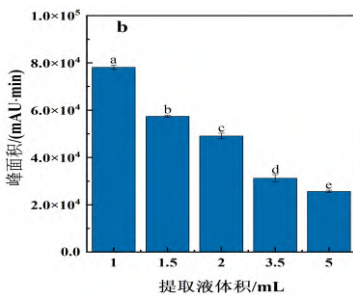
分别使用不同体积的提取液(1 mL、1.5 mL、2 mL、3.5 mL、5 mL)提取相同质量(500 mg)的蓝莓样品,如图 1(b)所示。乙醇为 1 mL 时,Fmoc-GABA 的峰面积最大。稀释系数随溶液体积的增加而增大,较高的提取稀释系数可能使提取物浓度降低到定量

限以下。

最佳提取条件: 500 mg 样品加入 1 mL 80% 乙醇溶液, 涡旋混合, 超声提取 30 min, 4000 r/min 离心 5 min, 得到上清液。



(a) 不同乙醇体积分数



(b) 不同提取液体积

注: 同组间不同字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

图 1 提取条件的优化

Fig. 1 Optimization of extraction conditions

2.2 衍生条件的优化

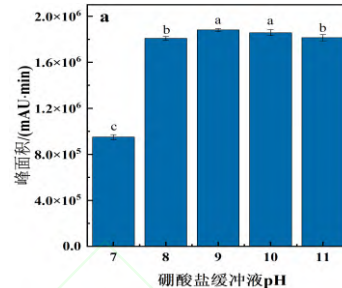
衍生化过程需要用碱溶液中和释放出的酸, 选择硼酸盐为缓冲溶液, 并对其 pH 和浓度进行优化。

硼酸盐缓冲液的 pH 是影响衍生化的重要因素。使用 400 μ L 0.2 mol/L 硼酸盐缓冲液, pH 分别为 7、8、9、10、11。在缓冲液中加入 200 μ L 100 μ g/mL GABA 和 200 μ L 0.02 mol/L Fmoc-Cl, 涡旋混匀, 室温反应 5 min, 测定 Fmoc-GABA 峰面积, 结果如图 2 (a) 所示。硼酸盐缓冲液的 pH 对 Fmoc-GABA 的形成有主要影响, 当缓冲液 pH 为 7 时, Fmoc-GABA 的峰面积最小; 随着硼酸盐缓冲液 pH 的升高, Fmoc-GABA 也随之增加, 最后趋于稳定。这表明 Fmoc-Cl 与 GABA 的反应必须在碱性条件下进行。因此, 选择 pH 9 作为缓冲液的最佳 pH。

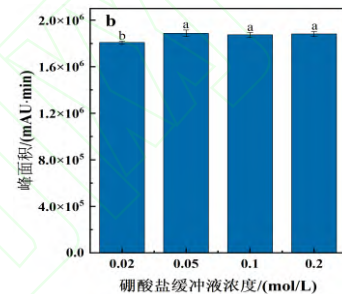
分别使用 pH 9 的 0.02、0.05、0.1、0.2 mol/L 缓冲溶液研究柱前衍生的优化。在不同浓度的 400 μ L 硼酸盐缓冲液中加入 200 μ L 100 μ g/mL GABA 和 200 μ L 0.02 mol/L Fmoc-Cl。将衍生溶液混合均匀后室温反应 5 min, 结果如图 2 (b) 所示。当缓冲液浓度为 0.02 mol/L 时, Fmoc-GABA 的峰面积略低于其

他缓冲液浓度; 随着缓冲液浓度的增加, Fmoc-GABA 的峰面积几乎保持不变。因此, 选择 0.2 mol/L 作为最佳缓冲液浓度。

最佳衍生条件: 400 μ L 0.2 mol/L pH 9 硼酸盐缓冲液, 加入 200 μ L 提取液或标准工作液的样品上清液和 200 μ L 0.02 mol/L Fmoc-Cl, 反应 5 min。



(a) 不同 pH 硼酸盐缓冲液



(b) 不同缓冲液浓度 (mol/L)

注: 同组间不同字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

图 2 衍生化条件的优化

Fig. 2 Optimization of derivatization conditions

2.3 色谱条件的优化

为了准确测定 GABA 的含量, 需要排除浆果中另外 20 种蛋白质氨基酸和其他成分的干扰。最初使用 pH 3.5 乙酸铵作为流动相, 梯度程序设定为 0~4 min, 25% B; 4~12 min, 25%~28% B; 12~50 min, 28% B; 50~51 min, 28%~90% B; 51~56 min, 90% B; 56~57 min, 90%~25% B; 57~63 min, 25% B。在此条件下部分样品出现干扰峰, 如图 3a 所示, 这影响了 Fmoc~GABA 峰面积的测定。

当乙酸铵的 pH 为 4 时, 浆果中的 GABA 色谱峰得以和干扰峰分离, 最佳色谱条件详见 1.5 节。图 3(b) 为流动相和梯度优化后的色谱图, 在此条件下衍生并检测 GABA 标准溶液以及 GABA 与 20 种蛋白质氨基酸的混合溶液, 将 Fmoc~GABA 和 Fmoc~AAS (Fmoc 与天然氨基酸的衍生物) 成功分离 (图 4), 排除了氨基酸的干扰。

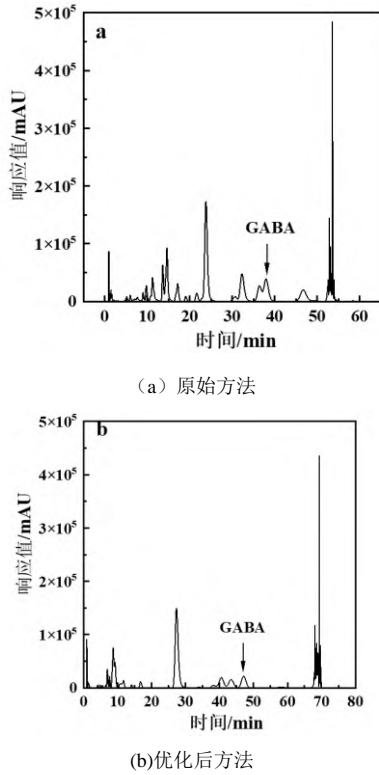


图3 方法优化前后经 Fmoc 衍生化后的毛酸浆色谱分析图

Fig. 3 Chromatography analysis of *physalis pubescens* L. after Fmoc derivatization before and after method optimization

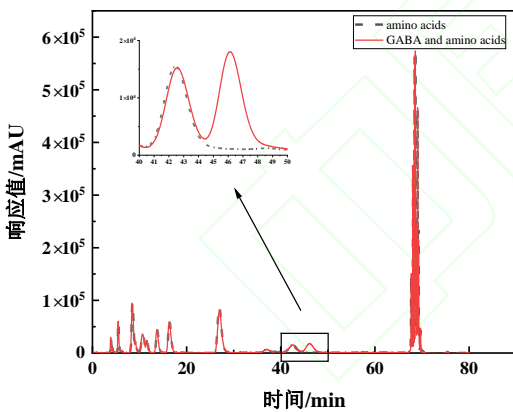


图4 Fmoc 衍生化后的 GABA 和 20 种氨基酸色谱分析图

Fig. 4 Chromatography analysis of GABA and 20 kinds of amino acids after Fmoc derivatization

2.4 检出限和定量限

按照 1.2 节标准储备液的配制方法, 将 GABA 标准溶液不断稀释(1、2、5、10、20 $\mu\text{g/mL}$), 按照 1.4 节优化后的衍生条件上机测定, 标准曲线在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈现良好的线性关系(图 5)。以标液中 γ -氨基丁酸色谱峰响应的 3 倍信噪比计算检出限 (LOD), 10 倍信噪比计算定量限 (LOQ), 得到

本方法的检出限为 0.3 $\mu\text{g/mL}$ 和定量限为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。将本方法与之前基于 HPLC 测定 GABA 研究结果进行比较, 见表 1。本文方法在 LOD/LOQ 方面具有一定的优势, 与大多数方法相比^[26-30], 具有更低的检出限或定量限。

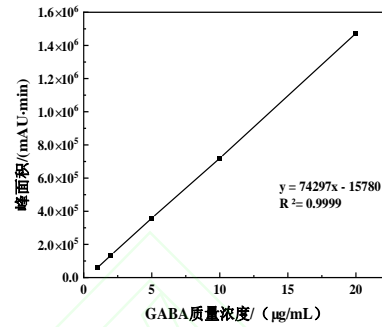


图5 GABA 标准曲线

Fig. 5 Standard calibration curve of GABA

表 1 与已报道的方法中 GABA 在浆果中的检测限和定量限的比较 ($n = 3$)

Tab. 1 Comparison of reported methods, LOD and LOQ of GABA in berries ($n = 3$)

方法	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)	参考文献
HPLC	0.3	1.0	本文方法
HPLC	0.7	/	[27]
HPLC	0.2	0.7	[31]
HPLC	0.6	2.0	[29]
HPLC	4.0	/	[26]
UPLC-MS/MS	2.1	7.0	[30]
HPLC-ELSD	0.7	2.0	[28]

2.5 精密度

建立一种有效的检测方法需要分析该方法的精密度, 可以表示为日内精密度和日间精密度。将 20 $\mu\text{g/mL}$ GABA 标准溶液衍生后连续 3 d 进样测定, 表 2 列出了相应的日内和日间精密度结果。该方法的保留时间 <0.5 min, 峰面积的相对标准偏差(RSD) $<1\%$, 表明该方法具有良好的精密度和重复性。

表 2 日内和日间精密度 ($n=3$)

Tab. 2 Precision of intra-day and inter-day ($n=3$)

日内			日间		
保留时间/min	峰面积	RSD/%	保留时间/min	峰面积	RSD/%
46.513	324308		46.620	323817	
46.621	324215	0.238	46.549	324027	0.145
46.726	322927		46.299	324714	

2.6 加标回收率

为了验证所建立的 HPLC 方法的准确性, 选择

了 GABA 含量较低 (15.2~50.9 mg/kg) 且 GABA 含量高于最低检出限的 3 种浆果: 树莓、草莓和红果参, 分别添加 12、24 和 60 mg/kg GABA。按本方法进行测定, 每个质量浓度做 5 个平行样品, 同时做空白实验, 均扣除本底值后计算加标回收率和相对标准偏差, 试验结果见表 3。回收率为 81.4%-98.7%, 相对标准偏差为 0.95%-3.16%。结果表明该方法具有良好的回收率和重现性。

表 3 树莓、草莓和红果参中 GABA 的添加回收结果 ($n=5$)

Tab. 3 Recovery results of spiked GABA in raspberry, strawberry and *Cyclocodon lancifolius* ($n=5$)

样品	样品含量 (mg/kg)	加入量 (mg/kg)	测得量 (mg/kg)	回收 率/%	RSD/%
树莓	50.9	12	61.0	84.3	1.0
		24	70.5	82.1	1.0
		60	99.7	81.4	1.0
草莓	15.2	12	25.4	84.7	3.1
		24	37.0	90.7	2.0
		60	65.8	84.2	1.8
红果参	46.2	12	58.1	98.7	1.9
		24	68.5	93.1	1.0
		60	101.3	91.8	1.1

2.7 不同浆果品种中 GABA 的含量

实验共采集了杜鹃花科 (蓝莓)、蔷薇科 (黑莓、野樱莓、树莓、草莓)、葡萄科 (葡萄)、茄科 (毛酸浆、枸杞、樱桃番茄)、西番莲科 (百香果)、胡颓子科 (沙棘)、猕猴桃科 (猕猴桃、软枣猕猴桃)、桃金娘科 (番石榴)、桑科 (无花果)、桔梗科 (无花果) 16 种 27 个浆果样品。这些样品来

自全国各地, 除了不同的样品产地, 样品品种也更加多样化。其中, 葡萄选择玫瑰香、夏黑和新疆无籽露等常见品种; 樱桃番茄选择紫玉、腰果和千禧等常见品种; 番石榴选择常见的红肉番石榴和珍珠番石榴; 无花果选择波姬红和青皮。

用该方法对浆果中 GABA 的含量进行检测, 结果如表 4: 共计 16 种 27 个浆果样品中均存在 GABA, 检测到的 GABA 含量在 5.1-847.3 mg/kg 中间。由于该 HPLC 使用的二极管阵列检测器的限制, LOD 为 1 μ g/mL, 考虑到浆果样品的提取和衍生化过程, LOQ 换算成浆果样品中 GABA 的实际含量为 12 mg/kg。樱桃番茄样品中的 GABA 含量明显高于其他浆果, 从 547.3-847.3 mg/kg 不等。另外, 毛酸浆、百香果、葡萄、红心番石榴中的 GABA 含量相对较高, 分别为 395.8、121.3、38.5-151.9、110.6 mg/kg。

由数据可知, 同一浆果的不同品种间 GABA 含量存在差异。例如, 来自云南红河的“夏黑”葡萄的 GABA 含量 (151.9 mg/kg) 明显高于其他两个品种 (38.5 mg/kg 和 84.5 mg/kg)。海南海口黄金百香果的 GABA 含量是广西南宁紫色百香果的 4 倍。在所有样品中, 辽宁丹东的腰果樱桃番茄 GABA 含量最高, 为 847.3 mg/kg, 其余 2 个品种次之, 分别为 547.3 和 750.6 mg/kg。红肉番石榴的 GABA 含量是珍珠番石榴的两倍。此外, 对于同一品种的猕猴桃, 山西周治猕猴桃的 GABA 含量也高于湖北宜昌猕猴桃。因此, 即使是同一种浆果, 不同样品中 GABA 含量的差异也有很大差异, 这表明浆果中的 GABA 含量受地区和品种等多种因素的影响。

表 4 浆果中 GABA 含量的测定 ($n=3$)

Tab. 4 Determination of GABA content in berries ($n=3$)

样品	品种	编号	GABA 含量/(mg/kg)	RSD/%	方法	参考文献
蓝莓	/	A1	11.1	0.9	HPLC	本文方法
	/	A2	9.5	2.3	HPLC	本文方法
	/	A3	5.1	1.3	HPLC	本文方法
	/	/	1.7~2.8	/	AAA	[32]
黑莓	/	B1	61.8	1.5	HPLC	本文方法
	/	/	224.8~247.3	4.0	HPLC	[27]
百香果	黄金	C1	121.3	3.5	HPLC	本文方法
	紫香一号	C2	30.4	2.5	HPLC	本文方法
野樱莓	/	D1	19.1	2.4	HPLC	本文方法
毛酸浆	/	E1	395.8	1.7	HPLC	本文方法
葡萄	玫瑰香	F1	84.5	0.7	HPLC	本文方法
	夏黑	F2	151.9	0.7	HPLC	本文方法
	新疆无籽露	F3	38.5	2.9	HPLC	本文方法
	玫瑰香	/	48.7	/	AAA	[33]

	/	/	86.2~147.9	/	HPLC	[31]
樱桃番茄	紫玉	G1	750.6	0.3	HPLC	本文方法
	腰果	G2	847.3	1.1	HPLC	本文方法
	千禧	G3	574.3	1.4	HPLC	本文方法
	千禧	/	286.7	/	detection kit	[34]
	/	/	27.3~36.8	/	AAA	[35]
树莓	/	H1	41.5	1.2	HPLC	本文方法
	/	H2	50.9	0.7	HPLC	本文方法
枸杞	/	I1	53.3	0.3	HPLC	本文方法
	/	/	24.1	/	HPLC-MS	[36]
沙棘	/	J1	6.9	1.4	HPLC	本文方法
	/	/	1.3	/	AAA	[37]
草莓	红颜	K1	15.2	1.2	HPLC	本文方法
	Allstar、Earliglow、Jewel	/	15.5~36.1	/	分光光度计	[38]
猕猴桃	徐香	L1	53.9	2.0	HPLC	本文方法
	徐香	L2	34.1	2.0	HPLC	本文方法
	/	/	8.1	/	AAA	[39]
	/	/	9.1	/	HPLC	[40]
番石榴	红心	M1	110.6	1.2	HPLC	本文方法
	红心	/	137.0	5.4	UPLC-MS/MS	[30]
	珍珠	M2	49.8	1.2	HPLC	本文方法
	珍珠	/	32.0	/	UPLC-MS/MS	[30]
软枣猕猴桃	龙城 2 号	N1	6.4	0.2	HPLC	本文方法
	/	/	80.0~361.0	/	NMR	[41]
无花果	波姬红	O1	65.6	1.4	HPLC	本文方法
	青皮	O2	49.1	4.5	HPLC	本文方法
红果参	/	P1	46.2	2.5	HPLC	本文方法

注：/表示品种未知。

将 27 种浆果的来源、检测方法和 GABA 含量与已有报道的浆果进行比较,发现草莓、猕猴桃、番石榴和沙棘的含量与本文方法测定的含量相近,说明本文检测方法具有一定的准确性,但也有几种浆果的含量差异较大^[27,35,42]。即使是同一种浆果,其含量差异也较大,可归因于几个因素。首先,果实的成熟度会影响 GABA 的含量,浆果成熟前的 GABA 含量低于成熟后^[43]。其次,浆果品种和气候条件也是 GABA 含量的潜在重要影响因素,低温和降雨以及高太阳辐射有利于氨基酸的发展,这可能会阻止 GABA 在浆果中的积累^[31]。这一点在葡萄中也有具体体现,同样产地和品种的玫瑰香葡萄的 GABA 含量高于先前报道的^[33],这可能与氨基酸代谢途中酶活力差异、遗传差异以及当年的气候条件等因素有关。另外,所使用的检测仪器、衍生物、提取试剂在这些已经报道的浆果含量测定的文章中,也有着一定的差别。胡雪莲等^[27]所建立的方法与本文所使用的衍生试剂、提取方法等均存在差异,这些差异

有可能对 GABA 含量的测定产生影响。本文在方法开发阶段已验证氨基酸干扰,确保了检测结果的准确性,而文献中未涉及氨基酸干扰实验,可能存在其他氨基酸影响 GABA 的定量。因此,综合上述多方面因素,GABA 组分含量存在差异具有一定的合理性。

3 结 论

本研究在优化样品提取和色谱条件后,建立了一种测定浆果中 GABA 含量的高效液相色谱法。该方法可以排除浆果中其他氨基酸和天然成分的干扰。对该方法的标准曲线、检出限、定量限、回收率和重现性范围进行考察,结果表明:标准曲线在 1~20 $\mu\text{g/mL}$ GABA 范围内线性关系良好;定量限和检出限较低,分别为 1 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.3 $\mu\text{g/mL}$;回收率也很高,为 81.4%~98.7%;可成功测定多种浆果中的 GABA 含量,27 种浆果样品的 GABA 含量范围为

5.1~847.3 mg/kg。该方法具有适用性强、提取液价格低廉、操作简单、精密度高、稳定性和重复性好等优势。本文方法为进一步将浆果应用于食品和医药领域的开发和利用提供科学依据。

参考文献:

- [1] TOPCHIIY I, MOHBAT J, FOLORUNSO O O, et al. GABA system as the cause and effect in early development[J]. *Neuroscience & biobehavioral reviews*, 2024, 161: 105651.
- [2] AHMAD S, FARIDUDDIN Q. Deciphering the enigmatic role of gamma-aminobutyric acid (GABA) in plants: synthesis, transport, regulation, signaling, and biological roles in interaction with growth regulators and abiotic stresses[J]. *Plant physiology and biochemistry*, 2024, 208: 108502.
- [3] PEERBOOM C, WIERENGA C J. The postnatal GABA shift: a developmental perspective[J]. *Neuroscience & biobehavioral reviews*, 2021, 124: 179-192.
- [4] QIAN X, ZHAO X, YU L, et al. Current status of GABA receptor subtypes in analgesia[J]. *Biomedicine & pharmacotherapy*, 2023, 168: 115800.
- [5] SIKES-KEILP C, RUBINOW D R. GABA-ergic modulators: new therapeutic approaches to premenstrual dysphoric disorder[J]. *CNS drugs*, 2023, 37(8): 679-693.
- [6] HEPSOMALI P, GROEGER J A, NISHIHIRA J, et al. Effects of oral gamma-aminobutyric acid (GABA) administration on stress and sleep in humans: a systematic review[J]. *Frontiers in neuroscience*, 2020, 14: 923-936.
- [7] ANDERSEN J V, SCHOUSBOE A. Milestone review: metabolic dynamics of glutamate and GABA mediated neurotransmission: the essential roles of astrocytes[J]. *Journal of neurochemistry*, 2023, 166(2): 109-137.
- [8] GONZÁLEZ A N B, PAZOS M I L, CALVO D J. Reactive oxygen species in the regulation of the GABA mediated inhibitory neurotransmission[J]. *Neuroscience*, 2020, 439: 137-145.
- [9] DING J, BA W, YOU S, et al. Development of an oil-sealed anaerobic fermentation process for high production of γ -aminobutyric acid with *Lactobacillus brevis* isolated by directional colorimetric screening[J]. *Biochemical engineering journal*, 2023, 194: 108893.
- [10] MA B, WANG J, ZHOU B, et al. Impact of harvest season on bioactive compounds, amino acids and in vitro antioxidant capacity of white tea through multivariate statistical analysis[J]. *LWT-Food science and technology*, 2022, 164: 113655.
- [11] MORTAZAVI S A, SARABI JAMAB M. Identification of gamma aminobutyric acid produced by *Lactobacillus brevis* PML1 by Thin layer chromatography method in culture medium containing monosodium glutamate (MSG)[J]. *Journal of food science and technology (Iran)*, 2021, 18(120): 379-387.
- [12] ZHUANG K, ZHANG J, FAN C, et al. Determination of γ -aminobutyric acid in fermented soybean products by HPLC coupled with pre-column derivatization[J]. *Journal of food composition and analysis*, 2023, 119: 105248.
- [13] ALHUSBAN A A, HAMMAD A M, ALZAGHARI L F, et al. Rapid and sensitive HPLC-MS/MS method for the quantification of dopamine, GABA, serotonin, glutamine and glutamate in rat brain regions after exposure to tobacco cigarettes[J]. *Biomedical chromatography*, 2023, 37(1): e5513.
- [14] VAN MEVER M, SEGERS K, DROUIN N, et al. Direct profiling of endogenous metabolites in rat brain microdialysis samples by capillary electrophoresis-mass spectrometry with on-line preconcentration[J]. *Microchemical journal*, 2020, 156: 104949.
- [15] FERREIRA C R, CUSMANO-OZOG K. Spurious elevation of multiple urine amino acids by ion-exchange chromatography in patients with prolidase deficiency[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [16] NIKMARAM N, DAR B N, ROOHINEJAD S, et al. Recent advances in γ -aminobutyric acid (GABA) properties in pulses: an overview[J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2017, 97(9): 2681-2689.
- [17] XIAO C, XIAO J, WU Y, et al. Determination of amino acids of novel food in food by HPLC coupled with pre-column derivatization[J]. *Foods*, 2024, 13(24): 4012.
- [18] ZHANG Y, ZHU M, LU W, et al. Optimizing *Levilactobacillus brevis* NPS-QW 145 fermentation for gamma-aminobutyric acid (GABA) production in soybean sprout yogurt-like product[J]. *Foods*, 2023, 12(5): 977-991.
- [19] WANG Y Q, YE D Q, ZHU B Q, et al. Rapid HPLC analysis of amino acids and biogenic amines in wines during fermentation and evaluation of matrix effect[J]. *Food chemistry*, 2014, 163: 6-15.
- [20] JEOUNG Y K, KIM J H, BAEK I S, et al. Effect of

- schizandra berry dregs and rice bran treatment on γ -aminobutyric acid (GABA) content enhancement in *Pleurotus ostreatus*[J]. Journal of mushroom, 2017, 15(2): 88-93.
- [21] NASSARAWA S S, LUO Z. Effect of light irradiation on sugar, phenolics, and GABA metabolism on postharvest grape (*Vitis vinifera* L.) during storage[J]. Food and bioprocess technology, 2022, 15(12): 2789-2802.
- [22] RAMOS-RUIZ R, POIROT E, FLORES-MOSQUERA M. GABA, a non-protein amino acid ubiquitous in food matrices[J]. Cogent food & agriculture, 2018, 4(1): 1-89.
- [23] HINTON T, JOHNSTON G A R. GABA-enriched teas as neuro-nutraceuticals [J]. Neurochemistry international, 2020, 141: 104895.
- [24] NOWAK D, GOŚLIŃSKI M, PRZYGOŃSKI K, et al. The antioxidant properties of exotic fruit juices from acai, maqui berry and noni berries[J]. European food research and technology, 2018, 244: 1897-1905.
- [25] BARKAOUI S, MADUREIRA J, BOUDHRIOUA N, et al. Berries: effects on health, preservation methods, and uses in functional foods: a review[J]. European food research and technology, 2023, 249(7): 1689-1715.
- [26] GÓMEZ-ALONSO S, HERMOSÍN-GUTIÉRREZ I, GARCÍA-ROMERO E. Simultaneous HPLC analysis of biogenic amines, amino acids, and ammonium ion as aminoenone derivatives in wine and beer samples[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2007, 55(3): 608-613.
- [27] 胡雪莲, 王宏华, 王莉娜. 高效液相色谱法测定黑莓果汁及黑莓啤酒中的 γ -氨基丁酸[J]. 中国酿造, 2015, 34(3): 150-153.
- [28] MEEPLOY M, DEEWATTHANAWONG R. Determination of γ -aminobutyric acid (GABA) in rambutan fruit cv. rongrian by HPLC-ELSD and separation of GABA from rambutan fruit using Dowex 50W-X8 column[J]. Journal of chromatographic science, 2016, 54(3): 445-452.
- [29] PENCHEVA D, TENEVA D, DENEV P. Validation of HPLC method for analysis of gamma-aminobutyric and glutamic acids in plant foods and medicinal plants[J]. Molecules, 2022, 28(1): 84-96.
- [30] 余欢欢, 周凌聿, 郑金明, 等. 超高效液相色谱—串联质谱法测定番石榴中 21 种游离氨基酸含量[J]. 中国食物与营养, 2023, 31(1): 35-41.
- [31] GUTIÉRREZ-ESCOBAR R, ALIAÑO-GONZÁLEZ M J, CANTOS-VILLAR E. Variety and year: two key factors on amino acids and biogenic amines content in grapes[J]. Food Research international, 2024, 175: 113721.
- [32] 许文静, 陈昌琳, 邓莎, 等. 基于主成分分析和聚类分析的蓝莓品质综合评价[J]. 食品工业科技, 2022, 43(13): 311-319.
- [33] 徐雯, 苏雅, 陈秋生, 等. 不同葡萄品种果实中氨基酸含量分析[J]. 天津农学院学报, 2020, 27(3): 30-34.
- [34] 王凯慧. 樱桃番茄品种重要物质含量测定、功能性分析及优异品种筛选[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2023.
- [35] CHOI S H, KIM D S, KOZUKUE N, et al. Protein, free amino acid, phenolic, β -carotene, and lycopene content, and antioxidative and cancer cell inhibitory effects of 12 greenhouse-grown commercial cherry tomato varieties[J]. Journal of food composition and analysis, 2014, 34(2): 115-127.
- [36] CHEN X, YOU J, SUO Y, et al. Sensitive determination of taurine, γ -aminobutyric acid and ornithine in wolfberry fruit and Cortex Lycii by HPLC with fluorescence detection and online mass spectrometry identification[J]. Journal of chromatographic science, 2015, 53(4): 492-497.
- [37] HE Z. Analysis of nutritional components of sea buckthorn fruit juice[J]. Journal of Anhui agricultural sciences, 2008, 36: 15292-15293.
- [38] DEEWATTHANAWONG R, NOCK J F, WATKINS C B. γ -Aminobutyric acid (GABA) accumulation in four strawberry cultivars in response to elevated CO₂ storage[J]. Postharvest biology and technology, 2010, 57(2): 92-96.
- [39] 黄艳. 常见果蔬中游离氨基酸含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(9): 4088-4089.
- [40] CAI L, WANG W, TONG J, et al. Changes of bioactive substances in lactic acid bacteria and yeasts fermented kiwifruit extract during the fermentation[J]. LWT-Food science and technology, 2022, 164: 113629.
- [41] SCIUBBA F, DI COCCO M E, ANGORI G, et al. NMR-based metabolic study of leaves of three species of *Actinidia* with different degrees of susceptibility to *Pseudomonas syringae* pv. *actinidiae*[J]. Natural product research, 2020, 34(14): 2043-2050.
- [42] ZHAO Y, WU Y, ZHANG X, et al. Methyl jasmonate attenuates chilling injury of prune fruit by maintaining ROS homeostasis and regulating GABA metabolism and energy status[J]. Postharvest biology and technology, 2025, 220: 113303.
- [43] ROMERO H, POTT D M, VALLARINO J G, et al.

Metabolomics-based evaluation of crop quality changes as a consequence of climate change[J]. *Metabolites*, 2021, 11(7): 461-494.

