

甜菜碱微量痕量检测技术研究进展

张小燕^{1,2}, 董云雷^{1,2}, 曹有福¹, 张乐佳^{1,2}, 王燕妮^{1,2}, 霍仲杰^{1,2*}

(1. 中国农业机械化科学研究院集团有限公司, 北京 100083; 2. 中国石油勘探开发研究院提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 甜菜碱对动植物营养代谢举足轻重, 且具有优良的表面性能和稳定性, 广泛应用于化工、饲料、食品、日化、医药等领域, 尤其作为一种环境友好的绿色驱油剂在 3 次采油中具有良好的应用前景。本文对多领域甜菜碱分析技术进行总结, 综述了甜菜碱及其衍生物的现行标准检测方法和色谱、质谱及光谱技术研究进展。目前中药材、日化品、食品及农产品中甜菜碱已基本实现低检出限、高灵敏度的定量检测, 其中色谱法是国家标准和行业标准常见的仲裁方法, 液相色谱-质谱技术具有更高的检测精度, 但对基质复杂、组分结构未知的甜菜碱样品检测难度仍然较大。紫外分光光度法等光谱技术应用范围较广, 但检测精度相对较低。通过对不同方法的性能指标进行比较, 结合现有方法应用的局限性对复杂油藏条件下的甜菜碱微量痕量检测趋势进行展望, 以期对相关研究提供技术支持。

关键词: 甜菜碱; 水产品; 色谱法; 质谱法; 光谱法; 化学驱油剂

Research progress on trace detection technology of betaine

ZHANG Xiao-Yan^{1,2}, DONG Yun-Lei^{1,2}, CAO You-Fu¹, ZHANG Le-Jia^{1,2},
WANG Yan-Ni^{1,2}, HUO Zhong-Jie^{1,2*}

(1. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Betaine plays an important role in animal and plant nutrition metabolism, and has excellent surface properties and stability. It is widely used in chemical industry, feed, food, daily chemical, medicine and other fields. Especially, as an environment-friendly chemical flooding agent, betaine has a good application prospect in tertiary oil recovery. This paper summarized the analysis techniques of betaine in many fields, and summarized the current standard detection methods of betaine and its derivatives and the research progress of chromatography, mass spectrometry and spectrum techniques. At present, the quantitative detection of betaine in Chinese medicinal materials, daily chemical products, food and agricultural products with low detection limit and high sensitivity has been basically realized. Among them, chromatography was a common arbitration method in national and industrial standards. Liquid chromatography-mass spectrometry was considered to be more accurate, but it is still difficult to detect betaine samples with complex substrates and unknown composition. Ultraviolet spectrophotometry and other

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901800)、提高石油采收率国家重点实验室开放基金资助课题项目(2022-KFKT-31)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFD0901800), and the State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery Open Fund Project (2022-KFKT-31)

***通信作者:** 霍仲杰, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术与方法。E-mail: 715364966@qq.com

***Corresponding author:** HUO Zhong-Jie, Senior Engineer, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences Group Co., Ltd., No.1 Beishatan, Deshengmen Wai, Beijing 100083, China. E-mail: 715364966@qq.com

spectral techniques are widely used, while the detection accuracy was relatively low. By comparing the performance indicators of different methods and considering the limitations of existing methods, prospected the trend of trace betaine detection in complex reservoir conditions. It is expects to provide technical support for related research.

KEY WORDS: betaine; aquatic products; chromatography; mass spectrometry; spectroscopy; chemical flooding agent

0 引言

甜菜碱(betaine, 化学式 $C_5H_{11}NO_2$)是一种生物碱, 分子结构与氨基酸类似, 属季铵碱类物质^[1]。天然甜菜碱广泛存在于动植物体内, 人工合成的甜菜碱则采用三甲胺和氯乙酸为原料化学合成^[2]。甜菜碱用途广泛, 可作为植物的渗透剂, 保护植物组织中的蛋白质、细胞和酶免受环境胁迫^[3]; 也广泛应用于家禽、水产及家畜饲料的诱食剂和添加剂, 维持甲基代谢平衡, 促进脂肪代谢和蛋白质合成, 提高瘦肉率和风味营养特征^[4-6]。在甜菜碱的提取方面, 甜菜、枸杞、豆类等植物是外源性甜菜碱的主要来源, 对于这些甜菜碱含量丰富的原料, 采用传统的比色法、滴定法即可测出含量; 而在甜菜碱的应用方面, 谷物、鱼粉等大多数食饲原料中天然甜菜碱的含量较低, 为了不影响其动植物生长生产性能, 动植物机体内的甜菜碱应保持一个合理的水平, 评价食用饲用原料的理化品质和营养均衡、分析动植物机体对甜菜碱的代谢规律及残留量, 实现甜菜碱的微量检测技术尤为重要。同时, 因甜菜碱的优良特性和巨大潜力, 化学合成的甜菜碱表面活性剂广泛应用于纺织、日化、油田等领域, 实现甜菜碱由食品领域向其他工业领域的辐射推广。近代甜菜碱及其衍生物包括烷基甜菜碱、烷基酰胺甜菜碱、磺丙基甜菜碱、羟基磺丙基甜菜碱、磷脂甜菜碱等, 因具有优良的表面性能、出色的抗水性及良好的泡沫性、润湿性、洗涤性及安全性, 能与各种类型染料、表面活性剂及化妆品原料进行配伍增效, 广泛应用于制备硬水洗涤剂、杀菌消毒剂、纤维织物柔软剂和抗静电剂、钙皂分散剂、橡胶工业的凝胶乳化剂等^[7-10]。但化学合成甜菜碱分子结构尚在不断优化中, 谱图库尚不健全, 且工业领域的应用尤其要考虑复杂环境影响, 甜菜碱检测相关研究成果极少^[11-12]。通过对食品领域相对成熟的甜菜碱精密检测技术及成果进行综述, 可对环境样品中甜菜碱的降解情况和动态模型研究提供有力的参考和借鉴。

当前甜菜碱检测技术在水产品、农产品、饲料及日用化学品等领域已取得长足发展, 很多专家学者针对研发液相色谱分离、分光光度法、离子色谱、质谱等精密仪器分析技术进行了大量的探索和检测突破, 部分供试样品中甜菜碱含量已达到 $\mu\text{g/L}$ 检测级别^[13-16]。本文通过综述现有应用领域中甜菜碱的微量、痕量检测预处理方法与检测技术, 对 mg/L 级别甚至更高检测精度的甜菜碱定性筛查和定量分析手段进行深入探究, 进而为食用饲用原料的营养

价值和动植物代谢过程评价以及其他领域表面活性剂甜菜碱检测和环境降解研究提供技术支撑。

1 甜菜碱来源

1.1 生物样品中提取

甜菜碱为白色结晶性粉末, 熔点 $301\sim 305^\circ\text{C}$, 能溶于水、甲醇、乙醇, 微溶于乙醚, 与高浓度碱溶液反应可生成三甲胺。根据甜菜碱的物理特性, 可以利用水提或醇提方式进行天然甜菜碱的提取。经文献报道, 甜菜糖蜜、枸杞根叶果、肉苁蓉均是提取甜菜碱的主要来源^[13,16-21]。

1.2 化学合成法制备

天然提取的甜菜碱价格较高, 不利于工业化推广应用, 化学合成的甜菜碱成本则大幅下降, 且纯度较高, 可广泛用于油田开采上的降粘剂、驱油剂和泡沫剂, 充分利用其表面活性, 浸润、渗透、剥离含油泥浆中的原油, 提高三采采收率^[22]。甜菜碱也常用于配制香波、沐浴露、洗面奶等日用化学品, 或用作配制金属防锈洗涤剂和涂料剥离剂等^[23]。大量专家学者在畜禽饲料及水产养殖^[24-25]、洗涤剂和化妆品行业^[26-29]、石油化工等领域^[30-33]研发了适配专业用途的甜菜碱及其衍生物合成新工艺, 大幅提高了得率及纯度, 基本满足产业使用要求。因应用环境不同, 各领域的甜菜碱化合物检测难度差异较大, 饲料、水产、日化等领域检测方法相对成熟, 而 3 次采油过程中甜菜碱表面活性剂被严重吸附, 微量痕量检测困难, 驱油效果和可降解性评价仍是亟需解决的技术难题。

1.3 甜菜碱的提取分离技术

甜菜碱的提取一般利用其物理性质, 分为水提和醇提两种^[15-18,21]。根据提取物料的性质不同, 提取方法和工艺参数略有差异, 主要包括净化、吸附、洗脱、制取及精制等步骤, 将原料样液分别流经阳及阴离子交换树脂, 去除阴、阳离子后, 用活性炭将流出液脱色, 经阳离子交换柱吸附并用 NH_4OH 溶液洗脱, 洗脱液浓缩至一定浓度后加入盐酸继续浓缩、结晶、分离可得甜菜碱粗品, 继续过滤、浓缩、结晶、分离、干燥可得成品^[17]。

甜菜碱的分离主要有薄层分析法、离子交换法、光谱法、高效液相色谱法等。薄层层析法操作方便、设备简单、显色容易, 常用于从枸杞浸膏中分离出甜菜碱, 一般以 0.5% 羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶作为固定相, 以丙酮-无水乙醇-盐酸、甲醇-水等溶剂作为流动相, 改良碘化铋

钾试剂为显色剂, 对甜菜碱混合样品进行分离、鉴定和定量, 但该方法对生物高分子的分离效果不太理想^[16,18]。离子交换法灵敏度较高、重复性好、分析速度快, 是目前最常用的提取甜菜碱的方法, 主要利用离子交换剂上的可交换离子与周围介质中分离的各种离子间的亲和力不同, 经过交换平衡进行甜菜碱分离^[14]。光谱法主要指可见分光光度法, 分离简便、快速灵敏, 且杂质含量少, 将甜菜碱与雷氏盐在酸性条件下反应, 制成雷氏盐沉淀, 并用丙酮溶解, 在 525 nm 处测得吸光度标准曲线进行甜菜碱定量^[34-35]。高效液相色谱法该方法兼具分离和分析功能, 流动相可选择性范围宽、色谱柱可反复使用, 逐渐成为甜菜碱分离首选的分离分析方法, 但由于甜菜碱结构中无共轭体系, 检测条件要求较高、灵敏度不够理想, 在应用时一般将甜菜碱制成衍生物再进行分离分析^[19-21]。

2 国内外甜菜碱检验标准方法

2.1 国外甜菜碱检测标准方法

甜菜碱及其衍生物作为国际范围内广泛应用的添加剂和表面活性剂等, 国外主要根据《美国药典/国家处方集》(U.S. Pharmacopeia/National Formulary, USP/NF)对于甜菜碱及其衍生物进行检测, 该药典由美国药典委员会(The United States Pharmacopoeial Convention)编辑出版, 是唯一由美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)强制执行的法定标准, 是国际相关行业尤其是在美制造和销售的药物及相关产品质量控制实施的测试、程序和合格标准须执行的规范, 其中甜菜碱盐酸盐检验引用 USP32 条款^[34]。该标准中, 产品中的甜菜碱主要采用红外/紫外分光光度法(光谱波数区间 3800~650 cm^{-1})进行鉴别, 主含量则利用高氯酸滴定法进行检验测试, 即干燥至恒重的试样用冰乙酸溶解, 并加入乙酸汞检测溶液, 以高氯酸为标准滴定溶液, 结晶紫为指示剂进行滴定, 由紫色变为蓝绿色为滴定终点。

2.2 国内甜菜碱检测标准方法

甜菜碱微量痕量检测技术在食品、饲料、水产品、日化品、中药材等多领域得到了深入发展, 部分定量检测方法甚至被确定为国家标准、行业标准中的仲裁方法。例如, 2015 版药典曾采用薄层色谱法检测其中的甜菜碱含量, 到 2020 版《中国药典》新增采用高效液相色谱-紫外法检测枸杞子中的甜菜碱, 可以满足枸杞子日常质控要求^[35]。

当前, 国内甜菜碱标准分为国家标准、行业标准、地方标准和团体标准四级。对于饲料、枸杞子、甜菜中合成或天然甜菜碱及其衍生物检测主要有如表 1 所示的 11 项标准。国家强制标准主要针对饲料中的天然甜菜碱产品以及由氯乙酸钠盐和三甲胺化学合成的饲料添加剂甜菜碱产品, 离子色谱法是 GB 7300.203—2020《饲料添加剂 第 2 部分:

维生素及类维生素 甜菜碱》的仲裁法, 精度较高; GB/T 23710—2009《饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法》适用于配合饲料、浓缩饲料、预混合饲料、饲料添加剂甜菜碱(或盐酸盐)和复合甜菜碱中甜菜碱(或盐酸盐)含量的测定, 同样采用离子色谱法; 农业行业标准涉及饲料、甜菜、枸杞 3 种基质, NY/T 1619—2008《饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法》采用离子色谱法, NY 399—2000《饲料级甜菜碱盐酸盐》采用高氯酸滴定法进行饲料中甜菜碱及甜菜碱盐酸盐的定量, 但不能鉴别掺假样品; NY/T 1746—2009《甜菜中甜菜碱的测定 比色法》采用比色法进行定量, NY/T 2947—2016《枸杞中甜菜碱含量的测定 高效液相色谱法》采用高效液相色谱法进行检测。DB64/T 1577—2018《枸杞子甜菜碱含量的测定 高效液相色谱-蒸发光散射法》同样利用高效液相色谱-蒸发光散射法进行测定。QB/T 2344—2012《两性表面活性剂脂肪烷基二甲基甜菜碱》、QB/T 4082—2010《脂肪酰胺丙基二甲基甜菜碱》、T/CBFIA 07001—2017《甜菜碱及其盐》均是产品标准, 针对通过化学反应合成的甜菜碱及其盐的相关规范。2 项国家标准(GB 7300.203—2020、GB 7300.204—2019)均达到了 $\mu\text{g/L}$ 检测级别、1 项国家标准(GB/T 23710—009)和 2 项农业行业标准(NY/T 1619—2008、NY/T 1746—2009)可达到 mg/L 检测级别, 而工业用甜菜碱型表面活性剂、甜菜碱及其盐检测精度相对较低。

3 甜菜碱微量痕量检测技术

除常规的比色法^[36]、非水滴定法^[37]及与四苯硼钠反应沉淀重量法^[38]测定生物样品和合成甜菜碱外, 伴随甜菜碱在日用化学品、石油、医药、畜牧等多领域的广泛应用, 针对样本量少、基质复杂、目标衍生物结构不明晰等现实情况, 选择快速准确、高灵敏度的微量痕量检测方法尤为重要, 目前甜菜碱的微量痕量检测方法主要有色谱、质谱及光谱三类。

3.1 色谱检测技术

气相色谱法一般要求待检物质的分子量在 1000 以内, 化合物的沸点在 350°C 之内, 甜菜碱作为一种两性离子聚合物, 熔点和沸点都较高, 在应用气相色谱法检测时受到客观条件的限制, 因此甜菜碱的气相色谱检测方法尚未检索到文献报道, 现有研究多采用液相色谱法进行检测^[39]。

3.1.1 高效液相色谱分析技术

高效液相色谱法不受样品挥发度和热稳定性的限制, 非常适合甜菜碱等相对分子量较大、难汽化、不易挥发或对热敏感的物质以及离子型化合物和高聚物的分离分析^[40]。在甜菜碱检测方面, 常用检测器有蒸发光散射检测器(evaporative light-scattering detector, ELSD)、紫外检测器(ultra violet detector, UVD)、电喷雾检测器(charged aerosol detector, CAD)和示差检测器(refractive index detector, RID)

等。色谱柱的选择和检测条件与样品及其杂质息息相关,选择不同的检测方式组合可对样品分析结果产生较大影响。以枸杞为例,通过选择不同的检测器、色谱柱和

检测条件,定量结果如表 2 所示,除采用紫外检测器+Lichrospher NH₂ 色谱柱定量线性范围单位是 mg/mL 定量级别,其他检测方式均可达到 μg/mL 定量级别。

表 1 中国甜菜碱及其衍生物的标准检测方法
Table 1 Chinese standard methods for determination of betaine and its derivatives

标准编号	标准名称	发布部门	实施日期	适用范围	定量单位
GB 7300.203—2020	饲料添加剂第 2 部分: 维生素及类维生素甜菜碱	国家市场监督管理总局	2020-12-01	天然甜菜碱及合成的饲料添加剂甜菜碱	μg/L
GB 7300.204—2019	饲料添加剂第 2 部分: 维生素及类维生素甜菜碱盐酸盐	国家市场监督管理总局	2020-07-01	饲料添加剂甜菜碱盐酸盐	μg/L
GB/T 23710—2009	饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法	国家标准化管理委员	2009-12-01	饲料中复合的甜菜碱(或盐酸盐)	mg/L
NY/T 1619—2008	饲料中甜菜碱的测定 离子色谱法	农业部	2008-07-01	饲料中甜菜碱及甜菜碱(盐酸盐)纯品和复合甜菜碱	mg/L
NY/T 1746—2009	甜菜中甜菜碱的测定 比色法	农业部	2009-05-20	甜菜块根中甜菜碱	mg/L
NY/T 2947—2016	枸杞中甜菜碱含量的测定 高效液相色谱法	农业部	2017-04-01	枸杞中甜菜碱	g/100 g
NY 399—2000	饲料级甜菜碱盐酸盐	农业部	2000-12-01	以三甲胺水溶液与氯乙酸反应生成的甜菜碱盐酸盐	g/100 g
DB64/T 1577—2018	枸杞子甜菜碱含量的测定 高效液相色谱-蒸发光散射法	宁夏回族自治区市场监	2019-01-17	枸杞子甜菜碱	%
QB/T 2344—2012	两性表面活性剂 脂肪烷基二甲基甜菜碱	工业和信息化部	2012-11-01	烷基二甲基甜菜碱两性离子型表面活性剂	mol/L
QB/T 4082—2010	脂肪酰胺丙基二甲基甜菜碱	工业和信息化部	2011-03-01	脂肪酰胺丙基二甲基甜菜碱	%
T/CBFIA 07001—2017	甜菜碱及其盐	中国生物发酵产业协会	2017-06-01	合成甜菜碱及其盐	%

表 2 枸杞中甜菜碱液相色谱检测方法
Table 2 Determination of betaine in fructus lycii by liquid chromatography

检测器	色谱柱	线性范围	相对标准偏差 /%	回收率/%	文献
CAD	Poroshell 120 Hillic 色谱柱 (150 mm×3.0 mm, 2.7 μm)	21.68~542.0 μg/mL	1.1~2.6	91.1~95.9	[41]
UVD	Lichrospher NH ₂ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)	0.5~5 mg/mL	2.0~3.2	平均 98.9	[42]
UVD	XBridge Amide 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 3.5 μm)	0.24~5.94 μg/g	0.12~1.82	95.54~99.01	[43]
ELSD	Waters Spherisorb NH ₂ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	2.035~35.04 μg/mL	0.8~1.4	97.41~98.86	[44]
ELSD	Luna C ₁₈ 色谱柱(250 mm×4 mm, 5 μm)	0.486~2.430 μg/10 μL	≤1.30	平均 97.40	[45]
ELSD	Kinetex HILIC 柱(100 mm×2.1 mm, 2.6 μm)	10~250 μg/mL	2.4~5.3	98.2~102.7	[46]
ELSD	Atlantis 亲水作用液相色谱硅胶柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μm, 100 Å)	5.0~800.0 μg/mL	0.31~0.47	99.32~106.89	[47]
ELSD	Venusil HILIC 丙基酰胺键合硅胶色谱柱	0.40~5.05 μg/10 μL	≤1.05	99.88~103.19	[48]

甜菜碱的液相色谱法应用广泛,目前在食品分析、日化品分析、医药研究、环境分析等各种领域均有研究报道。经检测条件优化,很多样品基质均能取得精确的定量分析结果。表 3 总结了代表性基质的甜菜碱液相色谱微量痕量检测方法。经不同检测器配合相应的高效液相色谱柱,药材、表面活性剂、食品及农产品、石油采出液等基质中的甜菜碱含量检测均取得了较为精确的定量效果。

如表 3 所示,各种样品基质中均取得了较低的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)和接近 100%的回收率。因月桂酰胺丙基甜菜碱活性物、盐爪爪和盐穗木、甜菜碱标准品、糖蜜等样品中甜菜碱浓度较高,对预处理方式、柱能柱效等依赖较弱,痕量检测需求相对较低;针对肉苁蓉、五子衍宗丸等中药材均达到了微克级别的定量

级别;枸杞子、玉门油田采出液、水产品、苦荞酒经检测方法优化,均能达到 mg/L 浓度级别的定量分析。

3.1.2 离子色谱分析技术

离子色谱是高效液相色谱的一种,是分析化学中的一项突破性的新进展。甜菜碱是两性离子,仅适用于非抑制电导检测。该方法主要利用离子在水溶液中电离产生电导的特点,针对不同基质中含有的不同化合价态,无需分离,可在同一时间完成检测,检测速度更快,灵敏度也相对较高。离子色谱法具有快速、灵敏、选择性好和同时测定多组分的优点,广泛应用于饲料、食品、药材及生物体液等各个领域。表 4 总结了几类典型样品中甜菜碱的离子色谱检测方法,均可达到 mg/L 检测级别,且具有较低的检出限和 RSDs 值,回收率接近 100%,准确率高。

表 3 不同基质中甜菜碱液相色谱检测方法
Table 3 Determination of betaine in different substrates by liquid chromatography

基质	检测器	色谱柱	线性范围	相对标准偏差/%	回收率/%	文献
肉苁蓉	ELSD	Shodex Ashaipak NH2P-50 4E 色谱柱	0.0992~2.9760 $\mu\text{g}/10 \mu\text{L}$	≤ 2.91	平均 98.49	[49]
月桂酰胺丙基甜菜碱活性物	ELSD	ZORBAX XDB-C ₁₈ 色谱柱	0.05~1.02 mg/mL	0.43~1.06	97.6~102.8	[50]
玉门油田采出液	ELSD	Waters BEH C ₁₈ 反相色谱柱	8~160 mg/L	≤ 5	92~106	[51]
枸杞	ELSD	Atlantis 亲水作用液相色谱硅胶柱	5.0~800.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.31~0.47	99.32~106.89	[47]
盐爪爪和盐穗木	UVD	反相 C ₁₈ 柱	0~500 mmol/L	≤ 0.5	平均 97.2	[52]
水产品	UVD	BEH HILIC 色谱柱	15~200 $\mu\text{g}/\text{mL}$	1.0~2.2	96.5~97.7	[53]
苦荞酒	UVD	NH ₂ 柱	5.0~200.0 mg/L	0.98~2.33	98.23~102.56	[54]
五子衍宗丸	UVD	SCX 阳离子交换柱	0.065~1.3 $\mu\text{g}/10 \mu\text{L}$	≤ 1.11	平均 98.8	[55]
甜菜碱标准品	RID	Supersil SCX 5 μm 高效液相色谱柱	0~20 mg/mL	0.13~0.29	99.45~100.63	[56]
糖蜜	RID	SCX 阳离子交换柱	0~0.290 mg/mL	0.96~1.03	96.90~99.56	[57]
枸杞	CAD	Poroshell 120 Hillic 色谱柱	21.68~542.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$	1.1~2.6	91.1~95.9	[41]

表 4 不同基质中甜菜碱离子色谱检测方法
Table 4 Determination of betaine in different substrates by ion chromatography

基质	色谱柱	线性范围	检出限	RSDs/%	回收率/%	文献
饲料预混料	IonPac SCS1 柱	1~1000 mg/mL	3.3 mg/kg	4.5~7.8	95.8~99.7	[58]
饲料(鱼饵)	Dioncx Ionpac CS17 (250 mm×4 mm)+CG17 (50 mm×4 mm)阳离子交换柱	5~300 mg/L	0.13 mg/L	≤ 2	95~101	[59]
枸杞、枣贝	ThermoFisher Ion Pac CS19 (250 mm×4 mm) 色谱柱和 CG19 (50 mm×4 mm)保护柱	10~500 mg/L	1.8 mg/L	0.15~1.7	85.1~93.4	[60]
甜菜糖蜜	C ₄ 阳离子分析柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm)	10.0~500 $\mu\text{g}/\text{mL}$	/	1.6~4.8	87.1~96.1	[61]
尿液	自装式预处理柱(50 mm×4.6 mm); 自填充阳离子交换柱(150 mm×4.6 mm)	0.60~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$	≤ 9.05	92.8~102.0	[62]

注: /表示文献中未提及,下同。

3.2 液相色谱-质谱检测技术

液相色谱-质谱法结合了液相色谱仪有效分离热不稳定性及高沸点化合物的分离能力与质谱仪很强的组分鉴定能力,几乎可以检测所有的化合物^[63]。液相色谱质谱技术在甜菜碱定量检测与结构组成方面应用较广。相对于色谱分析法,液相色谱-质谱法检出限较低,具备高灵敏度,部分样品中甜菜碱的检测能力可提高一个数量级以上,如表 5 所示,不同基质的检测结果均达到了 mg/L 检测级别,在食品(红枣、苦荞酒)、中药材(心脑欣片)等基质中甚至达到了 $\mu\text{g/L}$ 定量分析级别。

由于表 5 中试验样品成分相对简单、待测组分结构已知,定性分析和定量检测均取得了较优的检测效果,但液相色谱-质谱法的缺点是试样组分在进入离子源前必须去除溶剂,由于溶剂很难挥发干净,本底效应较高,不利于分辨。在检测杂质较多、成分复杂的油田样液或环境样品仍存在局限性;同时,基于合成甜菜碱分子结构未知等现实情况,没有商品化的谱库可对比查询,只能自建谱库或自行解析谱图。因此,针对应用环境复杂、待测组分结构未知的甜菜碱样品痕量微量分析难度仍然较大。

3.3 光谱检测技术

在检测食品添加剂的各种技术和方法中,紫外可见分光光度计的使用比较普遍,具有应用范围大、操作简单、综合性良好等特征,借助计算机技术程序,配合光电技术,保证检测的稳定性。目前,紫外可见分光光度计在枸杞子、海产品、饲料、甜菜块根等产品^[72-77]的甜菜碱检测方面应用较多,一般将样品进行活性炭脱色、雷氏盐沉淀,并经无水乙醚淋洗、70%丙酮溶解沉淀,然后在 525 nm 波长处检测。以枸杞为例,采用紫外分光光度计进行检测甜菜碱含量,线性范围 0.1~1.0 mg/mL, RSDs 为 2.3%~3.7%,回收率 108%~112%,检测结果较为满意。

质子核磁共振光谱分析主要利用机体或食品能够散发出较高强度的甜菜碱甲基质子信号,可用于测定鱼类、

猪肉、牛奶、蛋黄等多种食物和生物体液中的甜菜碱浓度^[78-79]。HE 等^[79]提出了一种基于质子核磁共振光谱相结合的血清和食品样品中甜菜碱的目标谱分析方法,检测线性范围为 20.60~206.0 mmol/L (3.3~1045 $\mu\text{g/g}$),检出限和定量限分别为 1.52 和 4.60 $\mu\text{mol/L}$, RSDs 为 0.93%~2.81%,平均回收率 97.5%。由于核磁共振的灵敏度和分辨率有限,很难在一个光谱中测量甜菜碱等多种内源性代谢物且没有任何重叠,需要通过前处理手段抑制溶剂信号,以提高代谢产物的共振敏感性和分辨率,降低非目标组分重叠干扰,该方法具有快速检测生物和食品样品中甜菜碱的潜力,可应用于临床检测。

甜菜碱的紫外分光光度法及质子核磁共振光谱分析法应用范围较广,通过对所建立的甜菜碱定量方法进行验证,其线性关系、精密度、稳定性、重复性和准确性均可接受,但检测精度相对于色谱、质谱分析法较低一些,可用于生物或食品样品中,但在痕量微量甜菜碱及其衍生物检测方面存在局限性。

4 展望

当前我国科学技术与经济水平不断发展,有关甜菜碱检测技术种类越来越多,其快捷性、精准性的特征日益凸显,原本复杂化的检测方法越来越简单化、易操作化,更利于甜菜碱检测技术的普及。伴随甜菜碱精准定量检测技术日趋成熟,基于现代精密仪器的甜菜碱微量痕量分析技术逐渐在环境科学、石油勘探开发、纺织印染、临床医学等领域崭露头角,发展潜力巨大。

首先,甜菜碱微量痕量检测技术将助推食品及饲料代谢机制研究。除甜菜、枸杞等主要作物外,谷物、鱼粉等大多数食饲原料中天然甜菜碱的含量较低,却对动植物代谢举足轻重,甜菜碱的精准痕量检测可为评价食用饲用原料的理化品质和营养均衡、分析动植物机体对甜菜碱的代谢规律和机制研究提供数据支撑。

表 5 不同基质中甜菜碱液相色谱-质谱检测方法

Table 5 Determination of betaine in different substrates by liquid chromatography-mass spectrometry

基质	色谱柱	线性范围	检出限	定量限	RSDs/%	回收率/%	文献
红甜菜	正向亲水性液相色谱柱	0.05~5 $\mu\text{g/mL}$	0.01 mg/L	0.04 mg/L	3.69~8.4	87.7~95.7	[64]
枸杞	ACQUITY UPC ² BEH 2-EP 色谱柱	0.5~50.0 $\mu\text{g/mL}$	0.013 $\mu\text{g/mL}$	/	0.9~1.1	平均值 96.3	[65]
红枣	正相硅胶色谱柱	1~200 ng/mL	0.025 mg/kg	0.050 mg/kg	1.6~2.7	83.6~94.2	[66]
苦荞酒	C ₁₈ 柱	100~2000 $\mu\text{g/L}$	0.5 $\mu\text{g/L}$	2.0 $\mu\text{g/L}$	<2	96.7~98.3	[67]
血清	正向亲水性液相色谱柱	0.782~200 $\mu\text{mol/L}$	/	/	6~10	90~115	[68]
化妆品	C ₁₈ 柱	1~50 $\mu\text{g/mL}$	/	/	0.29~0.42	98~102	[69]
心脑欣片	Venusil HILIC 柱	4.44~177.6 ng/mL	/	/	1.43	平均 99.45	[70]
玉门油田采出液	Waters BEH C ₁₈ 色谱柱	0~60 mg/L	/	/	<5	95~102	[71]

其次, 甜菜碱微量痕量检测技术可助推新型药品及保健品的研发进程。甜菜碱具有一定的药理作用及临床应用价值, 通过跟踪体内甜菜碱相关药物的含量数据变化, 可作为阐明甜菜碱参与机体能量代谢、应激反应等动态变化规律的重要手段, 为药效研究与安全性评价提供必要的过程参数, 并为甜菜碱相关新药和保健品的开发提供理论依据^[80]。

第三, 甜菜碱微量痕量检测技术可实现跨领域应用推广。因甜菜碱的优良特性和巨大潜力, 化学合成的甜菜碱表面活性剂广泛应用于纺织、日化、油田等领域, 实现甜菜碱由食品领域向其他工业领域的辐射应用。例如, 在油田开采领域, 目前油田采出液基质复杂、干扰较多, 且甜菜碱产品应用成熟度不高、分子结构未知、工艺路线复杂, 常规实验室检测方法很难适用^[81]。成熟的食物领域甜菜碱微量痕量检测方法可为表面活性剂的定量提供有效参考借鉴, 通过进一步探索复杂环境参数影响下甜菜碱萃取、浓缩、净化等预处理技术, 消除仪器污染和复杂基质对甜菜碱检测信号的抑制影响, 有利于实现对低至 mg/L 级别的驱油剂定性筛查和定量分析, 为研究化学驱油剂对油藏环境造成的影响、为探索油藏生态环境对甜菜碱的安全容量界限提供技术支撑。

5 结束语

本文综述了甜菜碱及其衍生物的微量痕量检测技术研究进展。基于现代精密仪器的甜菜碱精准检测技术在水产品、农产品、饲料及日用化学品等领域已取得丰硕成果。离子色谱法和高效液相色谱-蒸发光散射法等色谱分析技术在饲料、食品等样品中已成为国家标准或行业标准检测方法, 部分标准方法可达到 mg/L 检测级别; 通过选择不同的检测器、色谱柱和检测条件, 药材、表面活性剂、食品及农产品、石油采出液等基质中的甜菜碱含量检测基本实现 mg/L 级别的精确定量, 检出限和定量限低, 重复性好。液相色谱-质谱技术具有更低的检出限和更高的灵敏度, 部分样品中甜菜碱的检测能力甚至达到了 $\mu\text{g/L}$ 定量分析级别, 但针对基质复杂、组分结构未知的甜菜碱样品检测难度仍然较大。紫外分光光度法及质子核磁共振光谱分析法应用范围较广, 但检测精度相对于质谱、色谱分析精度略低。

通过探索已有不同领域样品萃取、浓缩、净化等预处理技术及定性筛查和定量分析方法, 甜菜碱微量痕量检测技术逐渐在环境科学、石油勘探开发、纺织印染、临床医学等领域进行初步尝试, 显示出了巨大的应用潜力。伴随甜菜碱型表面活性剂在绿色、高效化学驱油体系评价方法中的重要应用, 现有甜菜碱检测方法综述可为建立化学驱油剂通用型定性筛查和定量检测方法提供技术支撑。虽然潜力巨大、前景广阔, 但适用油田实际环境的甜菜碱微量

痕量分析技术还处于实验室开发阶段, 复杂油藏条件下的甜菜碱组分分离、信号提取、精准定量等难题仍亟待解决和深入研究。

参考文献

- [1] MA A, RSB B, EHA B, *et al.* The impact of betaine supplementation in quail diet on growth performance, blood chemistry, and carcass traits [J]. Saudi J Biol Sci, 2022, 3(29): 1604–1610.
- [2] HOSSAIN A, PRAMANICK B, BHUTIA KL, *et al.* Frontiers in plant-soil interaction: Molecular insights into plant adaptation [M]. Massachusetts: Academic Press, 2021.
- [3] 马莉, 谢晓蓉, 刘金荣, 等. 甜菜碱与植物抗逆性研究进展及其在草坪上的应用[J]. 草地学报, 2016, 24(5): 947–952.
MA L, XIE XR, LIU JR, *et al.* Research progress of glycine betaine in plant stress resistance and its application in turfgrass [J]. Acta Agrestia Sin, 2016, 24(5): 947–952.
- [4] HILL RW, ARMSTRONG EJ, FLORN AM, *et al.* Abundant betaines in giant clams (Tridacnidae) and western Pacific reef corals, including study of coral betaine acclimatization [J]. Mar Ecol Prog, 2017, 576(3): 27–41.
- [5] WEIK C, WARSKULAT U, BODE J, *et al.* Compatible organic osmolytes in rat liver sinusoidal endothelial cells [J]. Hepatology, 2010, 27(2): 569–575.
- [6] 林森, 王振江, 戴凡炜, 等. 甜菜碱对猪和家禽生长和繁殖的影响及其作用机制[J]. 动物营养学报, 2020, 32(12): 5500–5508.
LIN S, WANG ZJ, DAI FW, *et al.* Effects of betaine on pig and poultry growth and reproduction and its mechanisms [J]. Chin J Anim Nutr, 2020, 32(12): 5500–5508.
- [7] 吴伟, 刘丹丹, 徐志成, 等. 支链化甜菜碱和阳离子表面活性剂在聚甲基丙烯酸甲酯表面的吸附及其润湿性质[J]. 物理化学学报, 2016, 32(5): 1214–1220.
WU W, LIU DD, XU ZC, *et al.* Adsorption and wettability of branched betaine and cationic surfactants on a poly (methyl methacrylate) surface [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2016, 32(5): 1214–1220.
- [8] KELLEPPAN VT, KING JP, BUTLER C, *et al.* Heads or tails? The synthesis, self-assembly, properties and uses of betaine and betaine-like surfactants [J]. Adv Colloid Interfac, 2021, 11(297): 102528.
- [9] 张佳瑜, 闫婷婷, 张盛, 等. 新型松香基磺基甜菜碱两性表面活性剂的合成及其性能[J]. 石油化工, 2020, 49(2): 166–169.
ZHANG JY, YAN TT, ZHANG S, *et al.* Synthesis and properties of a novel rosin-based sulfonyl betaine zwitterionic surfactant [J]. Petrochem Technol, 2020, 49(2): 166–169.
- [10] 穆瑞花, 赖小娟, 王磊, 等. 磺基甜菜碱 Gemini 表面活性剂的合成与应用性能[J]. 化工进展, 2019, 38(7): 3377–3383.
MU RH, LAI XJ, WANG L, *et al.* Synthesis and application properties of a sulfobetaine Gemini surfactant [J]. Chem Ind Eng Prog, 2019, 38(7): 3377–3383.
- [11] GUO YB, YUE XA, FU JY, *et al.* Relevance between emulsification capability and interfacial tension of chemical flooding agent [J]. Energ Fuel, 2018, 32(12): 12345–12350.
- [12] LI M, ZHAO N, FANG H, *et al.* Relevance between characterization

- indices of the stability of chemical flooding produced fluid [J]. *Acta Petrol Sin*, 2012, 28(4): 612–616.
- [13] RYZNAR-LUTY A, CIBIS E, KRZYWONOS M, *et al.* Continuous process of aerobic biodegradation of beet molasses vinasse: Focus on betaine removal [J]. *Chem Pap*, 2020, 74(4): 1301–1307.
- [14] 张玮, 李会荣, 刘婕. 离子色谱法测定甜菜糖蜜中甜菜碱含量的研究 [J]. *中国饲料*, 2021, (11): 84–87.
ZHANG W, LI HR, LIU J. Study on the determination of betaine in beet molasses by ion chromatography [J]. *China Feed*, 2021, (11): 84–87.
- [15] 孙红亮. 11 种枸杞子甜菜碱和 6 种重金属含量研究 [J]. *山西农业大学学报(自然科学版)*, 2021, 41(2): 99–108.
SUN HL. Study on the content of betaine and six heavy metals in eleven *Lycium barbarum* varieties [J]. *J Shanxi Agric Univ (Nat Sci Ed)*, 2021, 41(2): 99–108.
- [16] 党军, 王瑛, 陶燕铎, 等. 微波法提取枸杞叶甜菜碱工艺的研究 [J]. *氨基酸和生物资源*, 2011, 33(3): 3.
DANG J, WANG Y, TAO YD, *et al.* Study on microwave extraction technology of betaine from *Lycium barbarum* leaves [J]. *Amino Acids Biotic Res*, 2011, 33(3): 3.
- [17] TAKABE T, TANAKA Y. Betaine in sugar beet [J]. *Food Nutr Compos Focus*, 2015, 2015(7): 9–28.
- [18] 史蓉, 李婷婷, 王蓉, 等. 枸杞甜菜碱检测方法及其提取工艺的优化 [J]. *食品工业*, 2020, 41(6): 115–120.
SHI R, LI TT, WANG R, *et al.* Betaine detection method and extraction process optimization from *Lycium barbarum* [J]. *Food Ind*, 2020, 41(6): 115–120.
- [19] LEE HW, KIM YH, YUN HK, *et al.* Discrimination of *Lycium chinense* and *Lycium barbarum* by taste pattern and betaine analysis [J]. *Int J Clin Exp Med*, 2014, 7(8): 2053–2059.
- [20] 赵志红, 邢桢荣, 王志强, 等. 不同产地肉苁蓉品质特征研究 [J]. *辽宁中医药大学学报*, 2019, 21(12): 65–69.
ZHAO ZH, XING ANR, WANG ZQ, *et al.* Study on quality characteristics of *cistanche deserticola* from different origins [J]. *J Liaoning Univ Tradit Chin Med*, 2019, 21(12): 65–69.
- [21] 江苏康缘药业股份有限公司. 一种肉苁蓉提取物及其制备方法与应用: 中国, CN201711320721.0 [P]. 2021-10-08.
Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd. An extract of *cistanche desert*, a preparation method and application thereof: China, CN201711320721.0 [P]. 2021-10-08.
- [22] 程顺权. 三次采油阶段提高采收率的措施 [J]. *石化技术*, 2021, 28(10): 71–72.
CHENG SQ. Measures to enhance oil recovery in the third stage of oil recovery [J]. *Petrochem Ind Technol*, 2021, 28(10): 71–72.
- [23] YANG J, LIU A, LI Z, *et al.* Synthesis and surface activity evaluation of new surfactants derived from cetyl betaine [J]. *Earth Environ Sci*, 2020, 514: 052051.
- [24] 杨官娥, 魏文琬. 甜菜碱合成新工艺的研究 [J]. *中国药物化学杂志*, 2001, 11(3): 160–162.
YANG GE, WEI WL. A study on the new technology of synthesizing betaine [J]. *Chin J Med Chem*, 2001, 11(3): 160–162.
- [25] 穆云, 郭晓辉. 合成甜菜碱的新工艺研究 [J]. *化学与生物工程*, 2005, 22(7): 48–49.
MU Y, GUO XH. Study on new technology of synthesis of betaine [J]. *Chem Bioeng*, 2005, 22(7): 48–49.
- [26] 鞠洪斌, 耿涛, 姜亚洁, 等. 低含盐量月桂酰胺丙基甜菜碱的合成及性能研究 [J]. *印染助剂*, 2017, 34(4): 12–15.
JU HB, GENG T, JIANG YJ, *et al.* Synthesis and properties of lauroylamidopropyl betaine with low salt content [J]. *Text Auxil*, 2017, 34(4): 12–15.
- [27] 丁伟, 李淑杰, 于涛, 等. 新型磺基甜菜碱的合成与性能 [J]. *化学工业与工程*, 2012, 29(1): 26–29.
DING W, LI SJ, YU T, *et al.* Synthesis and properties of novel sulfobetaine [J]. *Chem Ind Eng*, 2012, 29(1): 26–29.
- [28] GE JJ, ZHANG TC, PAN YP, *et al.* The effect of betaine surfactants on the association behavior of associating polymer [J]. *Petrol Sci*, 2021, 5(18): 1441–1449.
- [29] 酃晓筠, 余凯, 张彰. 磺化甜菜碱型双子表面活性剂的合成及性能 [J]. *化学研究*, 2017, 28(2): 201–205.
LI XI, YU K, ZHANG Z. Synthesis and properties of sulfobetaine-type gemini surfactants [J]. *Chem Res*, 2017, 28(2): 201–205.
- [30] QI LY, FANG Y, WANG ZY, *et al.* Synthesis and physicochemical investigation of long alkylchain betaine zwitterionic surfactant [J]. *J Surfact Deterg*, 2008, 11(1): 55–59.
- [31] 贾印霜, 范振忠, 刘庆旺, 等. 磺基甜菜碱耐高温起泡剂的合成与性能评价 [J]. *精细石油化工进展*, 2020, 21(4): 1–5.
JIA YS, FAN ZZ, LIU QW, *et al.* Synthesis of one heat resistant sulphobetaine foamer and evaluation on its performance [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2020, 21(4): 1–5.
- [32] 邢贝贝. 三次采油驱油剂性能对比分析与实际应用探讨 [J]. *化学工程与装备*, 2019, (9): 53–54.
XING BB. Comparative analysis and practical application of tertiary recovery oil displacement agent [J]. *Chem Eng Equip*, 2019, (9): 53–54.
- [33] KAMAL MS. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery [J]. *J Surfact Deterg*, 2016, 19(2): 223–236.
- [34] GAD SC. United States Pharmacopoeia (USP) [J]. *Encycl Toxicol (Third Ed)*, 2014. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00959-3
- [35] 岳志华, 王志军, 程奇蕾, 等. 中国药典 2020 年版化学药品标准增修订概述 [J]. *中国现代应用药学*, 2021, 38(5): 527–530.
YUE ZH, WANG ZJ, CHENG QL, *et al.* Updates and revisions of the specifications of chemical drugs in Chinese pharmacopoeia 2020 edition [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2021, 38(5): 527–530.
- [36] BRYANT R, BURGER FJ, TRENK FB. Automated assay of single tablets of chloral betaine [J]. *J Pharm Sci*, 2010, 60(11): 1721–1722.
- [37] 索德成, 肖志明, 田静. 离子色谱法与滴定法测定甜菜碱含量的不确定度评估 [J]. *饲料工业*, 2017, 38(18): 49–53.
SUO DC, XIAO ZM, TIAN J. Evaluation of uncertainty in betaine content determination by ion chromatography and titration method [J]. *Feed Ind*, 2017, 38(18): 49–53.

- [38] 胡彩虹, 刘波静. 重量法测定甜菜碱和甜菜碱预混剂中甜菜碱含量[J]. 中国饲料, 2002, (4): 27–28.
HU CH, LIU BJ. Determination of betaine and its premix using gravity method [J]. China Feed, 2002, (4): 27–28.
- [39] PLYUSHCHENKO IV, SHAKHMATOV DG, RODIN IA. Algorithm of combining chromatography-mass spectrometry untargeted profiling and multivariate analysis for identification of marker substances in samples of complex composition [J]. Inorg Mater, 2022, 57(14): 1397–1403.
- [40] RITA P, BARBARA C, CINZIA A, *et al.* Comparison of capillary electrophoresis with HPLC for diagnosis of factitious hypoglycemia [J]. Clin Chem, 2020, (11): 1773–1780.
- [41] 吴英健, 庞璐, 李敏, 等. 高效液相色谱-电喷雾检测器法测定枸杞子中甜菜碱的含量[J]. 山东化工, 2018, 47(12): 67–69.
WU YJ, PANG L, LI M, *et al.* Determination of betaine in *Lycii fructus* by HPLC-CAD [J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(12): 67–69.
- [42] 廖国玲, 王伟. 反相高效液相色谱法测定枸杞活性成分[J]. 医学信息, 2013, 26(2): 68.
LIAO GL, WANG W. Determination of active components in *Lycium barbarum* L. by RP-HPLC [J]. Med Inform, 2013, 26(2): 68.
- [43] 陈晶, 王京辉, 傅欣彤, 等. 枸杞子中甜菜碱 HPLC-UV 含量测定方法的优化[J]. 中国药品标准, 2018, 19(3): 222–225.
CHEN J, WANG JH, FU XT, *et al.* Optimization of the determination method of betaine in *lycii fructus* by HPLC-UV [J]. Drug Stand China, 2018, 19(3): 222–225.
- [44] 黄钰馨, 马玲, 李苗, 等. 枸杞子中甜菜碱含量测定方法的建立和提取方法的优化[J]. 中国药房, 2020, 31(14): 1700–1703.
HUANG YX, MA L, LI M, *et al.* Establishment of the content determination method of betaine in *Lycium barbarum* and optimization of the extraction method [J]. China Pharm, 2020, 31(14): 1700–1703.
- [45] CAI QY, ZHAO YX, CHEN K. Determination of betaine in *Cortex lycii* by HPLC-ELSD detection [J]. J Beijing Unive Tradit Chin Med, 2007, 30(10): 706–708.
- [46] SHIN HD, SUH JH, KIM JH, *et al.* Determination of betaine in fructus *lycii* using hydrophilic interaction liquid chromatography with evaporative light scattering detection [J]. Bull Korean Chem Soc, 2012, 33(2): 553–558.
- [47] ZHAO BT, JEONG SY, HWANGBO K, *et al.* Quantitative analysis of betaine in *Lycii fructus* by HILIC-ELSD [J]. Arch Pharm Res, 2013, 36(10): 1231–1237.
- [48] 梁景辉, 贾芙蓉, 时璐, 等. HPLC-ELSD 测定枸杞子中甜菜碱的含量[J]. 中国处方药, 2016, 14(2): 32–33.
LIANG JH, JIA FR, SHI L, *et al.* Determination of betaine in fructus *Lycii* by HPLC-ELSD [J]. J China Prescrip Drug, 2016, 14(2): 32–33.
- [49] 石子仪, 吴云, 朱月美, 等. HPLC-ELSD 测定肉苁蓉中甜菜碱甘露醇果糖葡萄糖和蔗糖的含量[J]. 中国现代中药, 2019, 21(12): 1641–1646.
SHI ZY, WU Y, ZHU YM, *et al.* Quantitative determination of betaine, mannitol, fructose, glucose and sucrose in *cistanches herba* by HPLC-ELSD [J]. Mod Chin Med, 2019, 21(12): 1641–1646.
- [50] 许林寿, 叶建忠, 莫林峰. HPLC-ELSD 法测定月桂酰胺丙基甜菜碱活性物[J]. 化工管理, 2018, (19): 39–41.
XU LS, YE JZ, MO LF. Determination of lauramide propyl betaine by HPLC-ELSD method [J]. Chem Enterp Manag, 2018, (19): 39–41.
- [51] 张灿. 蒸发光散射法检测磺基甜菜碱含量室内实验[J]. 大庆师范学院学报, 2016, 36(6): 97–100.
ZHANG C. Laboratory determination of sulfobetaine by ultra-liquid chromatography-evaporative light-scattering detection [J]. J Daqing Norm Univ, 2016, 36(6): 97–100.
- [52] WANG JH, ZENG YL, YANG J, *et al.* Determination of glycinebetaine in *Kalidium foliatum* and *Halostachys caspica* chronic treatment with NaCl by RP-HPLC [J]. Acta Bot Boreali Occid Si, 2007, (3): 515–520.
- [53] 丁源, 邢家溧, 承海, 等. 基于高效液相色谱法测定水产品中甘氨酸甜菜碱[J]. 食品工业科技, 2019, 40(15): 184–187.
DING Y, XING JL, CHENG H, *et al.* Determination of glycine betaine in aquatic products by high performance liquid chromatography [J]. Sci Technol Food Ind, 2019, 40(15): 184–187.
- [54] 董孝元, 喻斌, 吴昊, 等. 苦荞酒中甜菜碱检测方法及其抗氧化性研究[J]. 酿酒科技, 2016, (11): 37–40.
DONG XY, YU B, WU H, *et al.* Detection of betaine in tartary buckwheat wine and its antioxidant activity [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2016, (11): 37–40.
- [55] 蔡俊安. 五子衍宗丸中甜菜碱含量的 HPLC 测定[J]. 中国中医药信息杂志, 2011, 18(3): 57–58.
CAI JAN. Determination of betaine in *wuzi yanzong wan* by HPLC [J]. Chin J Inform Tradit Chin Med, 2011, 18(3): 57–58.
- [56] 张倩茹, 尹蓉, 殷龙龙, 等. 高效液相色谱法测定甜菜碱的含量[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(15): 11–13.
ZHANG QR, YIN R, YIN LL, *et al.* Determination of betaine by high performance liquid chromatography [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2019, 25(15): 11–13.
- [57] 谷艾素, 刘其波. HPLC 测定甜菜糖蜜中甜菜碱含量[J]. 生物化工, 2017, 3(5): 50–52.
GU AIS, LIU QB. Determination of betaine in molasses by high performance liquid chromatography [J]. Biol Chem Eng, 2017, 3(5): 50–52.
- [58] SUO D, LAN L, SU Z, *et al.* Simultaneous determination of choline, carnitine and betaine in premixes by non-suppressed ion chromatography [J]. Anal Method, 2013, 5(1): 59–63.
- [59] 杨一青, 李慧琴, 许晓菁, 等. 非抑制离子色谱法检测甜菜碱的含量[J]. 精细石油化工, 2013, 30(4): 79–82.
YANG YQ, LI HQ, XU XJ, *et al.* Determination of betaine by ion chromatography with non-suppressed conductivity detection [J]. Spec Petrochem, 2013, 30(4): 79–82.
- [60] 庄红艳, 姜振邦, 潘广文, 等. 离子色谱法测定枸杞子和大枣中甜菜碱含量[J]. 中华中医药杂志, 2017, 32(9): 4263–4265.
ZHUANG HY, JIANG ZB, PAN GW, *et al.* Determination of betaine in fructus *lycii* and fructus *jujubae* by ion chromatography [J]. China J Tradit Chin Med Pharm, 2017, 36(5): 4263–4265.
- [61] 张玮, 李会荣, 刘婕. 离子色谱法测定甜菜糖蜜中甜菜碱含量的研究

- [J]. 中国饲料, 2021, (11): 84–87.
- ZHANG W, LI HR, LIU J. Study on the determination of betaine in beet molasses by ion chromatography [J]. *China Feed*, 2021, (11): 84–87.
- [62] DAN, WEI, YAN, *et al.* Simple determination of betaine, L-carnitine and choline in human urine using self-packed column and column-switching ion chromatography with non-suppressed conductivity detection [J]. *Biomed Chromatogr*, 2018, 32(2): e4098.
- [63] AMR AS, AHMAD MN, ZAHRA JA, *et al.* HPLC/MS-MS identification of oak quercus aegilops root tannins [J]. *J Chem*, 2021, (8882050): 1–10.
- [64] 周芹, 吴玉梅. 亲水性液相色谱串联质谱法测定红甜菜中甜菜碱含量 [J]. *中国农学通报*, 2019, 35(7): 134–138.
- ZHOU Q, WU YM. Determination of betaine in red sugarbeet by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2019, 35(7): 134–138.
- [65] ZHANG XF, YANG JL, CHEN J, *et al.* Fast determination of betaine in lycii fructus by ultra-performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2018, 36(5): 417–424.
- [66] 张金磊, 邢丽杰, 王远, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定红枣中甜菜碱 [J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(17): 213–215, 258.
- ZHANG JL, XING LJ, WANG Y, *et al.* Rapid determination of betaine in red date by UPLC-MS/MS [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2020, 48(17): 213–215, 258.
- [67] WANG L, LEI LI. Determination of betaine and puerarin in buckwheat wine by ultra-high pressure liquid chromatography-quadrupole orbitrap mass spectrometry [J]. *Mod Prev Med*, 2019, 46(3): 497–500, 526.
- [68] 陈德, 彭祖茂, 廖功诚, 等. 测定血清游离胆碱、甜菜碱、三甲胺和胺氧化三甲 UPLC-MS/MS [J]. *中国公共卫生*, 2019, 35(9): 1271–1275.
- CHEN C, PENG ZM, LIAO GC, *et al.* Simultaneous determination of serum free choline, betaine, trimethylamine and trimethylamine N-oxide: A ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. *Chin J Public Health*, 2019, 35(9): 1271–1275.
- [69] 邵泽辉, 曾莉, 闫世平, 等. 高效液相色谱法串联质谱法测定化妆品用甜菜碱含量 [J]. *日用化学品科学*, 2018, 41(2): 14–16.
- SHAO ZH, ZENG L, YAN SP, *et al.* Determination of betaine content in cosmetics by HPLC-MS method [J]. *Deterg Cosmet*, 2018, 41(2): 14–16.
- [70] 赵勇, 王艳, 丁野, 等. 液相色谱-串联质谱联用法测定心脑血管片中甜菜碱含量 [J]. *中国药业*, 2014, (15): 39–40, 41.
- ZHAO Y, WANG Y, DING Y, *et al.* Determination of betaine content in xinnaoxin tablet by LC-MS/MS [J]. *China Pharm*, 2014, (15): 39–40, 41.
- [71] 张灿, 杨晶, 孟祥雯, 等. 质谱法检测甜菜碱含量室内实验研究 [J]. *当代化工*, 2016, 45(5): 920–921.
- ZHANG C, YANG J, MENG XW, *et al.* Determination of sulfobetaine by ultra performance liquid chromatography with mass spectrometric detector [J]. *Mod Chem Ind*, 2016, 45(5): 920–921.
- [72] 吴燕, 王晓菁, 刘元柏. 比色法测定枸杞子中甜菜碱含量的研究 [J]. *安徽农学通报*, 2011, 17(11): 34–35, 50.
- WU Y, WANG XJ, LIU YB. Study on betaine content of fructus lycii with colorimetry [J]. *Anhui Agric Sci Bull*, 2011, 17(11): 34–35, 50.
- [73] PENG S, KE Z, CAO X, *et al.* A novel type of borosilicate glass with excellent chemical stability and high ultraviolet transmission [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 528: 119735.
- [74] GUESMI NE, AHMED SA, MAUREL F, *et al.* Photochromism of dihydroindolizines. Part XXIII: Sensitive tuning of the photophysical properties with region A and C substituents in the photochromic dihydroindolizines skeleton [J]. *J Photochem Photobiol*, 2018, 356(4): 272–282.
- [75] 史蓉, 张月蓉, 陈丽娟. 甜菜碱比色检测分析条件优化及在枸杞中的应用 [J]. *现代食品*, 2022, 28(6): 178–181.
- SHI R, ZHANG YR, CHEN LJ. Optimization of colorimetric detection and analysis conditions of betaine and its application in *Lycium barbarum* [J]. *Mod Food*, 2022, 28(6): 178–181.
- [76] 金蕾, 徐善良, 邱成功, 等. 三疣梭子蟹肌肉组织中甜菜碱、糖原及无机盐变化研究 [J]. *生物学杂志*, 2014, 31(4): 24–28.
- JIN L, XU SL, QIU CG, *et al.* Research on change of betaine, glycogen and inorganic ions in muscle tissue of *Portunus trituberculatus* [J]. *J Biol*, 2014, 31(4): 24–28.
- [77] BRYANT R, BURGER FJ, TRENK FB. Automated assay of single tablets of chloral betaine [J]. *J Pharm Sci*, 2010, 60(11): 1721–1722.
- [78] KOWALCZYK I, KATRUSIAK A, SZAFRAN M. Structure of 3-aminopyridine betaine hydrochloride studied by X-ray diffraction, DFT calculations, FTIR and NMR spectroscopy [J]. *J Mol Struct*, 2010, 979(1–3): 12–21.
- [79] HE M, YU H, LEI P, *et al.* Determination of trimethylamine n-oxide and betaine in serum and food by targeted metabolomics [J]. *Molecules*, 2021, 26(5): 1334.
- [80] 刘建文, 郑国琦, 刘根红, 等. 磷对枸杞果实商品品质和药用品质的影响 [J]. *北方园艺*, 2016, (14): 167–171.
- LIU JW, ZHENG GQ, LIU GH, *et al.* Different application amounts of phosphorus on commodity quality and main effective components of *Lycium barbarum* L. [J]. *North Hort*, 2016, (14): 167–171.
- [81] KAUR I, SUTHAR N, KAUR J, *et al.* Accelerated stability studies on dried extracts of centella asiatica through chemical, HPLC, HPTLC, and biological activity analyses [J]. *J Evid-Based Complem Altern Med*, 2016, 21(4): NP127.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



张小燕, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与加工技术。
E-mail: zidaone@126.com



霍仲杰, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术与方法。
E-mail: 715364966@qq.com