

# 高效液相色谱串联质谱法检测马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱含量

张春娇<sup>1</sup>, 张秀杰<sup>2</sup>, 潘赛超<sup>1</sup>, 张旭冬<sup>2</sup>, 张永新<sup>1</sup>, 贺晓云<sup>1,3</sup>, 黄昆仑<sup>1,3</sup>, 马丽艳<sup>1,3,\*</sup>

(1. 农业部农产品质量监督检验测试中心(北京), 北京 100083;

2. 农业农村部科技发展中心, 北京 100045;

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

**摘要:**建立了高效液相色谱-串联质谱同时测定马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱与 $\alpha$ -卡茄碱含量的方法。样品采用10%乙酸水溶液匀浆提取3 min, 马铃薯粉提取液经Bond Elut C18 SPE柱净化后, 采用C18色谱柱分离, 液相色谱串联质谱仪检测。结果表明, $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱在0.01~1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性关系良好, 相关系数分别为0.9998和0.9997。马铃薯和马铃薯粉在低、中、高三添加浓度范围内, 回收率在90.0%~110%之间, 相对标准偏差在1.6%~5.0%之间。马铃薯中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的定量限分别为0.80和0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的定量限分别为25和14  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (S/N=10)。本方法简单快速, 灵敏度高, 重复性好, 适用于马铃薯及马铃薯粉中的 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱检测。

**关键词:** 高效液相色谱串联质谱, 马铃薯,  $\alpha$ -茄碱,  $\alpha$ -卡茄碱

## Determination of $\alpha$ -Solanine and $\alpha$ -Chaconine in Potato and Potato Powder by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Chun-jiao<sup>1</sup>, ZHANG Xiu-jie<sup>2</sup>, PAN Sai-chao<sup>1</sup>, ZHANG Xu-dong<sup>2</sup>,  
ZHANG Yong-xin<sup>1</sup>, HE Xiao-yun<sup>1,3</sup>, HUANG Kun-lun<sup>1,3</sup>, MA Li-yan<sup>1,3,\*</sup>

(1. Supervision, Inspection & Testing Center of Agricultural Products Quality, MOA, (Beijing), Beijing 100083, China;

2. Development Center for Science and Technology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100045, China;

3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method (HPLC-MS/MS) was established to detect  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine in potato and potato powder samples simultaneously. The samples were extracted with 10% acetic acid aqueous solution for 3 min, and potato powder samples were purified with Bond Elut C18 SPE column. The extraction was analysed by HPLC-MS/MS with C18 chromatographic column. The results showed that correlation coefficients were 0.9998 for  $\alpha$ -solanine and 0.9997 for  $\alpha$ -chaconine ranged from 0.01  $\mu\text{g}/\text{mL}$  to 1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The recoveries of spiked potato and potato powder samples were 90%~110% with the relative standard deviation (RSD) from 1.6% to 5.0% in low, medium and high concentration. The limit of quantity (LOQ) of  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine in potato samples was 0.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.42  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectively (S/N=10), and the LOQ in potato powder samples was 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 14  $\mu\text{g}/\text{kg}$  respectively (S/N=10). The method was simple and rapid with high sensitivity and repeatability, and it was suitable for simultaneous detection of  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine in potatoes and potato powder samples.

**Key words:** high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; potato;  $\alpha$ -solanine;  $\alpha$ -chaconine

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)21-0225-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.21.037

**引文格式:** 张春娇, 张秀杰, 潘赛超, 等. 高效液相色谱串联质谱法检测马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱含量 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(21): 225-230.

收稿日期: 2019-01-18

作者简介: 张春娇(1986-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全, E-mail: cc15809181@163.com。

\* 通讯作者: 马丽艳(1970-), 女, 博士, 教授级高级实验师, 研究方向: 食品安全, E-mail: lyma1203@cau.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划, 食品安全关键技术研发专项课题(2017YFC1600901); 农业农村部农业行业标准制定和修订项目计划(农财发[2016]28号)。

马铃薯 (*Solanum tuberosum*) 是茄科多年生草本植物,在世界范围内广泛种植<sup>[1]</sup>。由于其耐干旱,稳产高产,抗灾力强,成为世界上仅次于小麦、水稻、玉米的第四大粮食作物<sup>[2]</sup>,距今已有 7000 多年的栽培历史<sup>[3]</sup>。由于马铃薯营养均衡、产业链长等特点,被广泛应用于主食消费和加工利用,是欧美、非洲等 70 多个国家的主食作物<sup>[4]</sup>。

茄碱是存在于马铃薯中的天然甙体糖苷类生物碱毒素,又名龙葵碱、龙葵素,主要由葡萄糖残基和茄啶组成的一种弱碱性糖苷<sup>[5]</sup>。马铃薯中的茄碱主要是  $\alpha$ -茄碱 ( $\alpha$ -solanine) 和  $\alpha$ -卡茄碱 ( $\alpha$ -chaconine)<sup>[6]</sup>,其含量占糖苷类生物碱总量的 90% 以上<sup>[7]</sup>。在马铃薯的芽、未成熟块茎、成熟薯皮及靠近薯皮的组织中含量较高<sup>[8]</sup>。茄碱通过抑制胆碱酯酶活性而对胃肠道黏膜有较强的刺激性和腐蚀性<sup>[9]</sup>、对中枢神经有麻痹作用、对红细胞有溶血作用<sup>[10]</sup>,可引起急性脑水肿、胃肠炎等。中毒的主要表现为胃痛加剧,恶心呕吐,呼吸困难,伴随全身虚弱和衰竭<sup>[11]</sup>,也可以致畸<sup>[12]</sup>,导致脑畸形和脊柱裂<sup>[13]</sup>,严重可导致死亡<sup>[14]</sup>。由此可见,茄碱中毒是不容忽视的食品安全问题<sup>[15]</sup>。

目前茄碱提取方法主要有匀浆提取法<sup>[16]</sup>、超声提取法<sup>[17]</sup>、微波辅助提取法<sup>[18]</sup>、搅拌浸提法<sup>[19]</sup>、回流提取法等<sup>[20]</sup>,检测方法多采用高效液相色谱<sup>[21-24]</sup>,液相色谱串联质谱联用法<sup>[25-28]</sup>。传统的提取方法多采用酸提碱沉的方法,时间长、步骤复杂,回收率偏低,而用液相色谱方法时,检测波长在紫外区,易受到杂质干扰,难以用于较复杂样品的检测。此外,马铃薯中茄碱的检测方法较为陈旧,我国现有的茄碱检测方法不完善,因此,如何改进马铃薯中茄碱的提取条件、提高回收率,建立新的检测技术,已成为该研究领域亟待解决的问题<sup>[29]</sup>。

本文通过乙酸水溶液对马铃薯及马铃薯粉中的  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱进行提取,马铃薯样品提取后直接过膜上机,马铃薯粉采用  $C_{18}$  SPE 柱净化后即可过膜上机,操作简便、高效、快速,避免了超声、振荡、回流和离心等耗时长的前处理方式;采用高效液相色谱-串联质谱法检测,重复性好、精密度好、检测效率高,不但可以避免杂质干扰的影响,还可以完成  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱的同时检测,为低含量茄碱的检测提供了准确可靠的实用方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

马铃薯及马铃薯粉 购自超市,马铃薯编号为 S1~S12,马铃薯粉编号为 S13~S15;甲醇、乙腈、无水乙醇、甲酸和冰乙酸 色谱纯;甲酸铵 分析纯; $\alpha$ -茄碱 (20562-02-1,纯度  $\geq 99\%$ ) 和  $\alpha$ -卡茄碱 (20562-03-2,纯度  $\geq 99\%$ ) 北京百灵威科技有限公司;Milli Q 超纯水。

Agilent 1260/6460 高效液相色谱-串联质谱仪 安捷伦科技有限公司;T25 型高速匀浆机 北京德泉兴业商贸有限公司;RE-52AA 型旋转蒸发器 上海振捷实验设备有限公司;SHB-III 型循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; $C_{18}$  固相

萃取柱柱 (500 mg/3 mL) 安捷伦科技有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 质谱条件优化 采用直接进样的方式,分别在正离子和负离子模式下对  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱的标准溶液进行扫描,优化质谱条件。

1.2.2 色谱条件优化 实验比较了 0.1% 甲酸-乙腈, 2 mmol/L 甲酸铵 (含 0.1% 甲酸)-乙腈、5 mmol/L 甲酸铵 (含 0.1% 甲酸)-乙腈, 10 mmol/L 甲酸铵 (0.1% 甲酸) 等流动相体系对其分离效果的影响。

1.2.3 马铃薯中茄碱的提取方法 马铃薯去掉表面泥土,切块后制成匀浆,称取 5.0 g 匀浆后的样品于 200 mL 烧杯中,加入不同比例的提取溶剂,采用不同的方法进行提取,提取液定容至 100 mL,上机前取 2 mL 提取液用流动相定容至 10 mL,过 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜后分析。

1.2.3.1 提取溶剂优化 分别用乙酸-水-NaHSO<sub>3</sub> (5/100/0.5, v/v/w)、5% 乙酸水溶液、10% 乙酸水溶液、15% 乙酸水溶液、1% 乙酸乙醇溶液、5% 乙酸乙醇溶液和 10% 乙酸乙醇溶液等 7 种溶液作为提取剂对马铃薯中茄碱进行提取,比较不同提取溶剂的提取效果。

1.2.3.2 提取方式的优化 分别采用匀浆提取<sup>[16]</sup>、超声提取<sup>[17]</sup>、回流提取<sup>[20]</sup>及振荡提取<sup>[27]</sup>方式对马铃薯中的茄碱进行提取,比较不同提取方式的提取效果。

1.2.3.3 料液比的优化 采用匀浆提取方式,以 1:2、1:3、1:5、1:10 g/mL 等不同料液比对马铃薯中茄碱提取效果的影响。

1.2.3.4 提取时间的优化 以 10% 的乙酸水溶液为提取液,料液比为 1:10 g/mL,采用匀浆提取方式,比较提取为 1、2、3、4 min 的提取效果。

1.2.4 马铃薯粉中茄碱的提取方法 称取 1.0 g 马铃薯粉于 200 mL 烧杯中,加 10 mL 的 10% 乙酸水浸泡 30 min,再加 40 mL 的 10% 乙酸水,匀浆提取 3 min,转移至 100 mL 容量瓶中,用 10% 乙酸水定容。

1.2.5 净化条件的优化 取马铃薯粉提取液 30 mL 于离心管中,10000 r/min 离心 5 min。取上清液 5 mL 加到预先用 5 mL 甲醇,5 mL 10% 乙酸水溶液活化的固相萃取柱中,5 mL 15% 甲醇水溶液淋洗,分别用不同洗脱液进行洗脱。取 1 mL 洗脱液用流动相稀释 10 倍后,过 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜后进行分析。

1.2.6 色谱条件

1.2.6.1 液相色谱条件 色谱柱: Agilent  $C_{18}$  柱 (100 mm  $\times$  3.0 mm, 2.7  $\mu$ m); 流动相 A 为 5 mmol/L 甲酸铵水溶液 (含 0.1% 甲酸), 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱条件: 78% 的 A 保持 2 min, 5 min 后变为 65% 的 A 保持 2 min; 柱温 30  $^{\circ}$ C; 进样量 3  $\mu$ L; 流速 0.30 mL/min。

1.2.6.2 质谱条件 毛细管电压: 3.5 kv; 喷嘴电压: 500 V; 干燥气体温度: 350  $^{\circ}$ C; 干燥气流量: 10 L/min; 鞘气温度: 300  $^{\circ}$ C; 鞘气流速: 11 L/min。

1.2.7 标准溶液配制 分别称取  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱标准品 10.0 mg, 加甲醇溶解并定容至 10.0 mL, 配成浓度为 1.0 mg/mL 的标准储备液。吸取  $\alpha$ -茄碱和

$\alpha$ -卡茄碱标准储备液,用甲醇逐级稀释,配制成浓度分别为 0.010、0.025、0.050、0.10、0.25、0.50 和 1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作液。

### 1.2.8 样品中茄碱含量计算

$$X = \frac{\rho \times V \times 1000}{m \times 1000} \times f$$

其中, X 为试样中待测组分含量,单位为毫克每千克( $\text{mg}/\text{kg}$ );  $\rho$  为标准曲线得出的试样中  $\alpha$ -茄碱或  $\alpha$ -卡茄碱的质量浓度,单位为微克每毫升( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ); V 为试样定容体积,单位为毫升( $\text{mL}$ ); m 为试样的质量,单位为克( $\text{g}$ ); f 为稀释倍数; 1000 为单位换算系数。

1.2.9 方法的准确度和精密度 分别按 1.2.3 和 1.2.4 称取一定量的马铃薯及马铃薯粉样品于烧杯中,添加一定浓度的  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱的标准溶液,使马铃薯中  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱添加水平分别为 5.00、20.0 和 50.0  $\text{mg}/\text{kg}$ ; 马铃薯粉中  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱的添加水平分别为 50.0、100 和 200  $\text{mg}/\text{kg}$ ,放置 30 min 后,按所建立的方法进行提取测定,计算样品的添加回收率。

### 1.3 数据处理

实验结果  $\bar{x} \pm s$  表示,运用 Excel 软件进行图形绘制及处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件的优化

分别在正离子和负离子模式下对  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱进行母离子扫描,设置扫描范围为 300~900 amu,结果表明,两种茄碱在正离子模式下响应较高。确定扫描方式、母离子后,优化碎裂电压、碰撞能量,优化后的多反应监测参数见表 1。

表 1  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱多反应监测参数

Table 1 Parameters of MRM for  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (V)	碰撞能量 (eV)
$\alpha$ -茄碱	868.5	706.3	180	80
		398.1*	180	85
$\alpha$ -卡茄碱	852.1	706.5	180	70
		398.4*	180	95

注: \* 为定量离子。

### 2.2 流动相的优化

$\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱结构类似,在色谱中的保留时间相近,为了达到较好的分离效果,提高离子化效率,实验对流动相组成及洗脱条件进行了优化。结果表明,流动相中加入甲酸铵后  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱分离度增加。随着甲酸铵浓度的增加, $\alpha$ -茄碱的响应值有所提高而  $\alpha$ -卡茄碱的响应值有所下降。综合考虑响应值和分离度的影响,实验选择 5 mmol/L 甲酸铵(含 0.1% 甲酸)-乙腈作为流动相。 $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱标准溶液总离子及提取离子色谱图见图 1。

### 2.3 提取方法的优化

2.3.1 提取溶剂的优化 提取溶剂优化结果见图 2。溶剂的选择参考国内外的相关文献<sup>[16-27]</sup>,主要是由乙

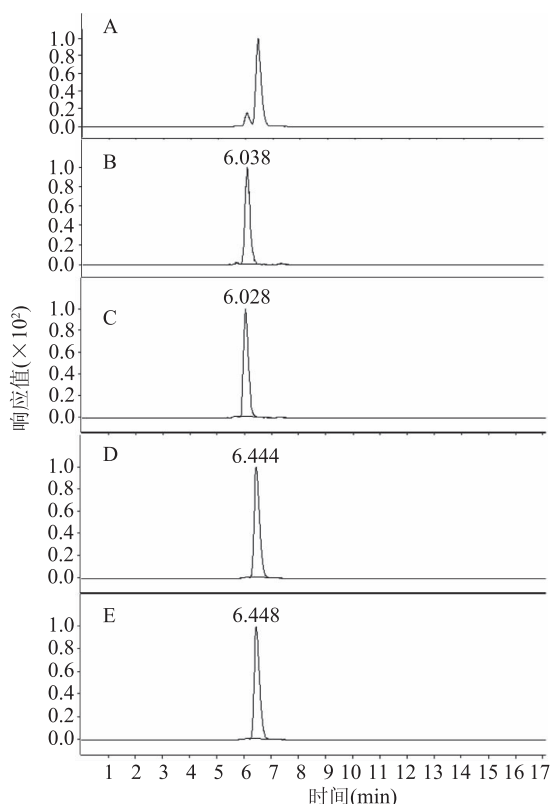


图 1  $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱标准溶液总离子及提取离子色谱图

Fig.1 MRM chromatograms of  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine standard solution

注:A: $\alpha$ -茄碱和  $\alpha$ -卡茄碱标准溶液总离子色谱图; B,C 分别为  $\alpha$ -茄碱定性离子和定量离子色谱图; D,E 分别为  $\alpha$ -卡茄碱定性离子和定量离子色谱图。

酸、乙醇、水组成的体系<sup>[16-17,27]</sup>,其中乙酸-水-NaHSO<sub>3</sub>(5/100/0.5, v/v/w)为美国分析化学家协会(AOAC)方法中<sup>[16]</sup>的提取溶液。

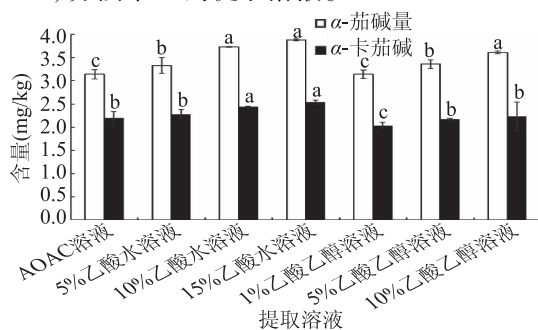


图 2 提取溶剂对马铃薯中茄碱提取效果的影响

Fig.2 Effect of extraction solvent on solanine extraction in potato

注:不同字母表示不同提取溶剂

对提取效果的差异性  $P < 0.05$ ; 图 3、图 4 同。

从图 2 中可以看出,随着乙酸浓度的提升,茄碱的含量也在逐步增加,这与茄碱具有弱酸性,在酸性条件下能成盐,增加其溶解度有关。以乙酸水溶液为提取溶剂要优于乙酸乙醇;未加亚硫酸氢钠的乙酸水溶液的提取效果更好。在酸水体系中,虽然 15% 乙酸水提取的茄碱含量略高,但是差异并不显

著,实验最终选用10%的乙酸水溶液作为提取溶剂。

2.3.2 提取方式的优化 提取方式对马铃薯中茄碱提取效果的影响见表2。

表2 提取方式对马铃薯中茄碱提取效果的影响(n=3)

Table 2 Effect of extraction method on solanine extraction in potato(n=3)

提取方式	$\alpha$ -茄碱 (mg/kg)	$\alpha$ -卡茄碱 (mg/kg)
匀浆提取 3 min	6.76 ± 0.11 <sup>a</sup>	6.98 ± 0.14 <sup>a</sup>
超声提取 20 min	3.97 ± 0.19 <sup>d</sup>	4.14 ± 0.11 <sup>d</sup>
超声提取 40 min	4.46 ± 0.09 <sup>e</sup>	4.60 ± 0.11 <sup>e</sup>
超声提取 60 min	3.84 ± 0.03 <sup>d</sup>	3.95 ± 0.10 <sup>d</sup>
回流提取 5 h	4.92 ± 0.33 <sup>b</sup>	5.08 ± 0.18 <sup>b</sup>
振荡提取 1 h	4.64 ± 0.05 <sup>e</sup>	4.78 ± 0.08 <sup>e</sup>
振荡提取 2 h	4.90 ± 0.05 <sup>b</sup>	5.02 ± 0.08 <sup>b</sup>

注:同列不同字母表示不同提取方式对提取效果的影响差异显著, $P < 0.05$ 。

从表2中可以看出,匀浆提取的效果明显高于其他的提取方式,匀浆提取3 min的提取效果大于加热回流5 h,也高于振荡提取2 h的效果;超声提取40 min效果优于60 min,这可能是超声时间过长时,超声波的机械、空化效应可能破坏生物碱的结构<sup>[15]</sup>。实验最终选择匀浆3 min的提取方式。

2.3.3 料液比的优化 料液比的优化结果见图3。从图3中可以看出,随着料液比的增加,样品含量略有增加,当料液比提高至1:10时,提取效果与料液比为1:5时无明显差异,考虑到不同品种马铃薯中茄碱含量的差异及匀浆时提取液的体积,试验最终选择提取料液比1:10。

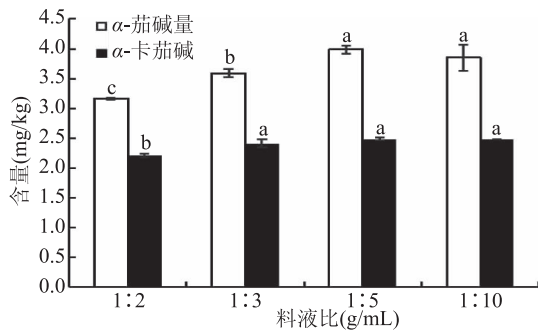


图3 料液比对马铃薯中茄碱提取效果的影响

Fig.3 Effect of solid-liquid ratio on solanine extraction in potato

2.3.4 提取时间的优化 不同提取时间对马铃薯中茄碱提取效果见图4。从图4中可以看出,随着提取时间的增加, $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的含量略有增加,提取3和4 min的提取效果比较无明显差异。考虑提取时间和提取效果等因素,实验最终确定提取时间为3 min。

2.3.5 净化条件的优化 马铃薯粉为加工产品,在生产过程中可能添加糖、盐及其他化合物,为了减少基质干扰,采用 $C_{18}$ 固相萃取柱对样品提取液进行净化,实验比较了不同洗脱液对洗脱效率的影响,结果见表3。

含磷酸盐的洗脱液为AOAC方法中使用的,回

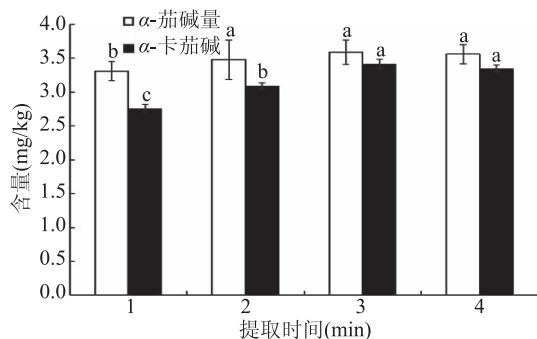


图4 提取时间对马铃薯中茄碱提取效果的影响

Fig.4 Effect of extraction time on solanine extraction in potato

表3 洗脱液对茄碱提取效果的影响

Table 3 Effect of eluent solution on solanine extraction

组别	洗脱液种类	柱回收率(%)
1	60%乙腈(含1%甲酸)	32.1
2	60%乙腈10 mmol磷酸盐	99.0
3	70%乙醇(含1%甲酸)	92.3
4	80%乙醇(含1%甲酸)	92.7
5	90%乙醇(含1%甲酸)	99.2
6	100%乙醇(含1%甲酸)	36.6

收率较好,但该方法净化后用高效液相色谱法检测。为减少磷酸盐对液相色谱质谱系统的影响,实验将磷酸盐缓冲液替换为水,但回收率明显下降。将洗脱溶剂换成乙醇水体系时发现,随着洗脱中乙醇含量的增加,柱回收有所增加,而当乙醇的含量为100%时,洗脱能力反而下降。实验最终选择了含90%乙醇水溶液(含1%甲酸)作为洗脱液。

2.3.6 基质效应评价 按1.2.7的浓度水平分别用溶剂和马铃薯及马铃薯粉的基质配制 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的混合标准工作液,进行色谱-质谱分析,计算基质效应。基质效应(%)=(基质标准曲线的斜率/溶剂标准曲线的斜率-1)×100来计算。

结果表明,马铃薯中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的基质效应分别为4.73%和3.85%;马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的基质效应分别为2.04%和2.15%,均小于±20%,基质效应较弱,因此可以用溶剂标准进行样品的定量分析。

## 2.4 线性范围和定量限

将混合标准工作液进入液相色谱串联质谱中,以浓度为横坐标,定量离子峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。结果表明, $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱在0.01~1.00  $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性良好, $\alpha$ -茄碱线性方程为 $y = 8393843x - 93195$ ,相关系数 $r = 0.9998$ ;  $\alpha$ -卡茄碱线性方程为 $y = 17650992x - 199331$ ,相关系数 $r = 0.9997$ 。以10倍信噪比计算,马铃薯 $\alpha$ -茄碱的定量限为0.80  $\mu\text{g/kg}$ , $\alpha$ -卡茄碱的定量限为0.42  $\mu\text{g/kg}$ ;马铃薯粉 $\alpha$ -茄碱的定量限为25  $\mu\text{g/kg}$ , $\alpha$ -卡茄碱的定量限为14  $\mu\text{g/kg}$ 。

## 2.5 方法的准确度和精密度

方法的准确度采用添加回收的方式进行评价,

表4 马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的添加率和精密度( $n=6$ )Table 4 Recoveries and precisions of  $\alpha$ -chaconine and  $\alpha$ -solanine in potato and potato powder( $n=6$ )

食品基质	$\alpha$ -茄碱					$\alpha$ -卡茄碱				
	空白值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)	空白值 (mg/kg)	检测值 (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	回收率 (%)	RSD (%)
马铃薯		11.5	5.00	107	3.5	2.29	6.80	5.00	90.3	2.1
	6.13	26.2	20.0	100	2.8		21.0	20.0	93.4	3.6
		51.2	50.0	90.1	1.7		52.8	50.0	101	5.0
马铃薯粉		151	50.0	90.0	3.8	246	298	50.0	106	3.3
	106	210	100	104	4.9		355	100	110	4.3
		287	200	90.5	1.6		434	200	94.0	2.6

马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的添加回收率和精密度测定结果见表4。

从表4中可以看出,马铃薯中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱添加回收率在90.1%~107%之间,RSD在1.7%~5.0%之间;马铃薯粉 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱添加回收率在90.0%~110%之间,RSD在1.6%~4.9%之间,满足样品测定的要求。

## 2.6 市售样品分析

采用本实验建立的方法,对市售12个马铃薯样品和3个马铃薯粉进行了检测,结果见表5。从表中可以看出马铃薯中 $\alpha$ -茄碱的含量在8.11~40.8 mg/kg之间, $\alpha$ -卡茄碱的含量在14.2~52.6 mg/kg之间。马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱的含量在91.7~140 mg/kg之间, $\alpha$ -卡茄碱的含量在95.9~400 mg/kg之间。总体看 $\alpha$ -卡茄碱的含量高于 $\alpha$ -茄碱的含量。

表5 市售样品中茄碱的检测结果( $n=3$ ,mg/kg)Table 5 Determination of solanine in commercial samples( $n=3$ ,mg/kg)

样品编号	$\alpha$ -茄碱	$\alpha$ -卡茄碱	总量
S1	12.7 ± 0.17	27.4 ± 0.64	40.1 ± 0.39
S2	22.6 ± 1.19	22.7 ± 0.12	45.3 ± 0.46
S3	28.8 ± 0.54	33.1 ± 0.12	61.9 ± 0.26
S4	15.1 ± 0.85	26.3 ± 1.49	41.4 ± 0.76
S5	32.5 ± 0.85	38.4 ± 0.20	70.9 ± 0.13
S6	9.10 ± 0.46	18.8 ± 0.81	27.9 ± 0.70
S7	8.11 ± 0.52	15.5 ± 0.53	23.6 ± 0.53
S8	15.7 ± 0.01	31.1 ± 0.17	46.8 ± 0.11
S9	40.8 ± 0.75	52.6 ± 0.28	93.4 ± 0.05
S10	36.4 ± 0.01	51.1 ± 0.28	87.5 ± 0.20
S11	8.69 ± 0.30	21.0 ± 0.64	29.7 ± 0.53
S12	10.1 ± 0.63	14.2 ± 0.77	24.3 ± 0.72
S13	96.1 ± 4.13	95.9 ± 4.5	192 ± 8.58
S14	91.7 ± 2.00	195 ± 7.50	287 ± 9.02
S15	140 ± 2.83	400 ± 0.71	540 ± 2.12

## 3 结论

本文建立了高效液相色谱串联质谱法同时测定马铃薯及马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱与 $\alpha$ -卡茄碱含量的方法。方法采用匀浆提取方式,提取时间仅需3 min;在低、中、高三个添加水平的RSD均小于5%;马铃薯中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的定量限分别为0.80和

0.42  $\mu$ g/kg,马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的定量限分别为25和14  $\mu$ g/kg。方法简单快速,重复性好,灵敏度高,可操作性强,适用于马铃薯及马铃薯粉中的 $\alpha$ -茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱的同时检测。对市售12种马铃薯样品和3种马铃薯粉进行检测,马铃薯中 $\alpha$ -茄碱的含量在8.11~40.8 mg/kg之间, $\alpha$ -卡茄碱的含量在14.2~52.6 mg/kg之间;马铃薯粉中 $\alpha$ -茄碱的含量在91.7~140 mg/kg之间, $\alpha$ -卡茄碱的含量在95.9~400 mg/kg之间。

## 参考文献

- [1]李志文,王娜,刘翔,等.马铃薯中 $\alpha$ -茄碱提取工艺优化[J].食品与机械,2016,32(8):167-172.
- [2]赵建宗,申建平.我国马铃薯种薯质量监督控制体系现状、问题与建议[J].种子,2017,36(12):92-94.
- [3]任达,张芸香,郭晋平,等.基于目标树中心样圆法的华北落叶松天然林抚育间伐生长效应研究[J].中国农学通报,2016,32(28):11-15.
- [4]张桂彬,周立青,白春明,等.全产业链视角下马铃薯主粮化发展的基础与突破路径[J].种子科技,2017,35(5):6-7,11.
- [5]商婷婷,邝梦婷,胡新喜,等.HPLC-ELSD法同时测定马铃薯中茄碱和 $\alpha$ -卡茄碱含量[J].食品与机械,2015,31(4):55-58,125.
- [6]邵慧凯,丘汾,何佳平,等.异丁醇萃取-高效液相色谱法测定马铃薯中茄碱[J].中国食品卫生杂志,2015,27(5):517-520.
- [7]Friedman D, Dao, L. Distribution of glycoalkaloids in potato plants and commercial potato products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(3):419-423.
- [8]Friedman M, Levin C E.  $\alpha$ -tomatine content in tomato and tomato products determined by HPLC with pulsed amperometric detection[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(6):1507-1511.
- [9]Grunenfelder L A, Knowles L O, Hiller L K, et al. Glycoalkaloid development during greening of fresh market potatoes (*Solanum tuberosum* L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(16):5847-5854.
- [10]马全胜.马铃薯中毒的防治措施[J].中兽医学杂志,2017(5):32-32.
- [11]曲中原,邹翔,邹晓祺,等.茄碱药理作用研究进展[J].黑龙江医药,2014(4):795-797.
- [12]周国亮,宋翼升,辛艳飞,等.茄碱的生殖毒性研究进展[J].中国临床药理学与治疗学,2013,18(11):1291-1296.

- [13] 巩江,倪士峰,邱莉惠,等.茄碱的药理毒理及要用研究[J].安徽农业科学,2009,9(9):4108-4109.
- [14] Romanucci V, Pisanti A, Fabio G D, et al. Toxin levels in different variety of potatoes; Alarming contents of  $\alpha$ -chaconine[J]. Phytochemistry Letters, 2016, 16: 103-107.
- [15] 张海华.食用马铃薯引起茄碱中毒20例分析[J].右江医学,2012,40(2):250-252.
- [16] AOAC official method 997.13. Glycoalkaloids ( $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine) in potato tubers. AOAC, 2000, 63-65.
- [17] Maldonado A F S, Mudge, E, Gänzle M G, et al. Extraction and fractionation of phenolic acids and glycoalkaloids from potato peels using acidified water/ethanol-based solvents[J]. Food Research International, 2014, 65, 27-34.
- [18] 张薇,文雄,潘双银,等.微波辅助提取马铃薯茄碱[J].园艺学报,2008,35(9):1393-1396.
- [19] 张薇,熊兴耀,李霞.马铃薯中茄碱的提取方法[J].湖南农业大学学报:自然科学版,2006,32(6):665-667.
- [20] 张舵.反相高效液相色谱法检测马铃薯中茄碱含量[J].齐齐哈尔大学学报:自然科学版,2013,29(5):24-25.
- [21] 张卫东,孙睿,李丽,等.茄碱提取条件优化及其含量的测定[J].安徽农业科学,2013,41(29):11638-11639.
- [22] 黄红苹,郭华春,王琼,等.云南马铃薯品种(系)块茎中的茄碱含量测定[J].中国农业科学,2011,44(7):1512-1518.
- [23] Sotelo A, Serrano B. High-performance liquid chromatographic determination of the glycoalkaloids  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine in 12 commercial varieties of Mexican potato[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(6): 2472-2475.
- [24] 李志文,周宝利,刘翔,等.茄子果实中 $\alpha$ -茄碱的高效液相色谱法检测[J].沈阳农业大学学报,2008,39(4):479-482.
- [25] Liu W, Zhang N, Li B, et al. Determination of  $\alpha$ -chaconine and  $\alpha$ -solanine in commercial potato crisps by QuEChERS extraction and UPLC-MS/MS[J]. Chemical Papers, 2014, 68(11):1498-1504.
- [26] 伍慧敏,曾静,李美,等.液相色谱-质谱联用法检测马铃薯中 $\alpha$ -茄碱含量[J].食品科学,2013,34(24):121-124.
- [27] 王丹,丁颖,程莉,等.超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱法测定土豆中 $\alpha$ -茄碱与 $\alpha$ -卡茄碱含量[J].中国食品卫生杂志,2014,26(3):233-237.
- [28] 张秀尧,蔡欣欣,张晓艺.超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用方法测定血浆和尿液中的 $\alpha$ -茄碱、 $\alpha$ -卡茄碱和茄啶[J].色谱,2014,32(6):586-590.
- [29] 李美.马铃薯茄碱检测体系建立及其含量影响因素的研究[D].长沙:湖南农业大学,2013:1-10.
- (上接第209页)
- 3868-3879.
- [10] 孙凯峰,包怡红.微生物发酵对黑木耳总糖含量和体外调脂活性的影响[J].中草药,2018,49(16):3781-3787.
- [11] Sun Zhan, Yao Xueping, Yu Wenyan, et al. Protective effect of *Auricularia auricula* polysaccharide on liver function of rats with obstructive jaundice[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2014, 29(12):3985-3987.
- [12] Shahzor Gul, Khaskheli, WenZheng, et al. Characterization of *Auricularia auricula* polysaccharides and its antioxidant properties in fresh and pickled product[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81:387-395.
- [13] Ming Cai, Yang Lin, Yin-long Luo, et al. Extraction, Antimicrobial, and Antioxidant Activities of Crude Polysaccharides from the Wood Ear Medicinal Mushroom *Auricularia auricula-judae* (Higher Basidiomycetes) [J]. International Journal of Medicinal Mushrooms, 2015, 17(6):591-600.
- [14] Yu Meihui, Zhao Xin, Yin Hongli, et al. Hypolipemic Effect of Acidic Polysaccharides from *Auricularia auricula* - nHyperlipidemia Mice [J]. Food Science, 2016, 37(15): 232-236.
- [15] Misaki A, Kakuta M. Studies on interrelation of structure and antitumor effects of polysaccharides: Antitumor action of periodate-modified, branched(1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -d-glucan of *Auricularia auricula-judae*, and other polysaccharides containing(1 $\rightarrow$ 3)-glycosidic linkages[J]. Carbohydr Res, 1981, 92:115-120.
- [16] 李玲,赵成玉.2型糖尿病与铁代谢关系的研究进展[J].世界最新医学信息文摘,2018,18(76):83-85,87.
- [17] 肖瑞希,陈华国,周欣.植物多糖降血糖作用及机制研究进展[J].食品科学,2019(11):254-260.
- [18] 曾傲琼.条斑紫菜多糖抑制 $\alpha$ -淀粉酶特性与降血糖作用[D].无锡:江南大学,2018.
- [19] 宗灿华,于国萍.黑木耳多糖对糖尿病小鼠降血糖作用[J].食用菌,2007(4):60-61.
- [20] 尹红力,赵鑫,佟丽丽,等.黑木耳多糖体外和体内降血糖功能[J].食品科学,2015,36(21):221-226.
- [21] 张萍,贺茂萍,殷力.石榴皮多糖的Sevage去除蛋白工艺研究[J].食品科技,2013,38(12):219-222,231.
- [22] 马乐萍,田丽萍,马文玉,等.籽瓜多糖脱色和脱蛋白工艺研究[J].食品科技,2018,43(6):204-209.
- [23] 姜美云,唐硕,王婷,等.果胶多糖水热法降解及其产物体外抗氧化性评价[J].食品科学,2019,40(12):253-259.
- [24] 韩冉,李卿,王汝华,等.铁皮石斛多糖提取工艺优化及分子量分析[J].农产品加工,2017(9):28-32.
- [25] 田凤鸣,陈强,苏满春,等.京大戟多糖的提取及苯酚-硫酸法测定其多糖含量的研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2018,31(4):14-19.
- [26] 高馨,郭义美,周君,等.苯酚-硫酸法测定红参多糖含量研究[J].实验室科学,2018,21(1):28-33.
- [27] 冯雁波,包怡红.超微粉碎对松仁膳食纤维素体外降血糖、降血脂功能的影响[J].食品工业科技,2016,23:342-350.
- [28] 龚卫华,向卓亚,叶发银.笋壳醋酸木质素对葡萄糖透析延迟指数、发酵特性及酶活力的影响[J].食品与发酵工业,2017,43(12):55-60.
- [29] 刘瑜,黄文,王益,等.桑葚果粉的制备工艺及其稳定性研究[J].食品工业科技,2019,40(4):178-183.
- [30] 任飞跃,任丽影,张伟,等.正交试验优化怀山药微波辅助真空冷冻干燥工艺[J].食品科学,2015,36(12):12-16.
- [31] 郑必胜,何禄英.广东虫草多糖脱蛋白及凝胶透色谱法表征其分子量分布的研究[J].现代食品科技,2009,25(6):707-710.
- [32] 史美佳.浒苔多糖酶解产物的生物活性及其抑制鱼油氧化的能力的研究[D].杭州:浙江工商大学,2018.
- [33] 麻成金,黄伟,黄群,等.复合酶法提取仿栗籽蛋白的工艺优化[J].食品科学,2012,33(20):27-32.