

高效液相色谱-串联质谱法测定茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱的含量

李雨露, 匡佩琳, 唐丽君*, 喻俊磊, 罗斌

(江西省食品检验检测研究院, 南昌 330001)

摘要: **目的** 建立通过式固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱含量的分析方法。**方法** 样品采用1%甲酸水溶液:乙腈=1:1 (V/V)涡旋提取, Oasis® PRiME HLB固相萃取(solid phase extraction, SPE)柱净化, 经过色谱柱 BEH Amide (2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m)分离, 以2 mmol/L 乙酸铵的0.1%甲酸水溶液(A): 2 mmol/L 乙酸铵的乙腈溶液(B)为流动相进行梯度洗脱, 柱温40 $^{\circ}$ C, 流速0.4 mL/min, 多反应模式监测, 基质匹配标准曲线外标法定量。**结果** 在1~500 ng/mL范围内, α -茄碱和 α -卡茄碱与峰面积线性关系良好(相关系数 $r^2>0.998$)。在低、中、高3个水平添加下, α -茄碱回收率为91.3%~104.6%, α -卡茄碱回收率为90.3%~108.4%, 相对标准偏差不超过5.5% ($n=6$)。**结论** 该方法快速简便、准确度高、灵敏度高, 适用于大批量茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱的快速测定。

关键词: α -茄碱; α -卡茄碱; 通过式固相萃取; 高效液相色谱-串联质谱法; 茄科蔬菜

Determination of α -solanine and α -chaconine in solanaceous vegetables and their products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LI Yu-Lu, KUANG Pei-Lin, TANG Li-Jun*, YU Jun-Lei, LUO Bin

(Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330001, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of α -solanine and α -chaconine in solanaceous vegetables and products of solanaceous vegetable by pass-through solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Methods** The sample was extracted with 1% formic acid solution : acetonitrile 1:1 (V/V) and purified by Oasis® PRiME HLB SPE column, which was separated by BEH Amide chromatographic column (2.1 mm×100 mm, 1.7 μ m) and analyzed by HPLC-MS/MS with 2 mmol/L ammonium 0.1% formic acid solution (A) and 2 mmol/L ammonium formic acid solution acetonitrile solution (B) as the mobile phase on gradient elution program, the column temperature was 40 $^{\circ}$ C, and the flow rate was 0.4 mL/min. It was monitored by multi reaction mode, and quantified by matrix-matched external standard curves. **Results** α -solanine and α -chaconine had good linear relationships with peak area in the concentration of 1–500 ng/mL ($r^2>0.998$). The average recoveries of α -solanine and α -chaconine were 91.3%–104.6% and 90.3%–108.4% at the low, middle and high spiked levels, and the relative standard deviations were no more than 5.5% ($n=6$). **Conclusion** This method is rapid and simple, accurate and sensitive, which is

基金项目: 江西省食品药品监督管理局科技项目(2016SP12)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Jiangxi Food and Drug Administration (2016SP12)

*通信作者: 唐丽君, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验检测。E-mail: 631824235@qq.com

*Corresponding author: TANG Li-Jun, Senior Engineer, Food Inspection and Testing Institute of Jiangxi Province, Nanchang 330001, China. E-mail: 631824235@qq.com

suitable for rapid determination of α -solanine and α -chaconine in a large scale solanaceous vegetables and products of solanaceous vegetable

KEY WORDS: α -solanine; α -chaconine; pass-through solid phase extraction; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; solanaceous vegetables

0 引言

α -茄碱(α -solanine)和 α -卡茄碱(α -chaconine)是龙葵素的主要构成形式,由1个甾体生物碱与不同糖基结合形成,主要存在于茄科蔬菜中。马铃薯、番茄、辣椒、茄子等茄科蔬菜因具有较高的经济价值,在我国广泛种植,是群众喜爱的食物和食品加工原料。但是未成熟或者长时间贮存不当的茄科蔬菜往往会生成大量龙葵素。研究表明,龙葵素有较强的毒性,人体摄入过多龙葵素会引发麻痹、呕吐等症状^[1],也可能导致畸形^[2],严重者甚至导致死亡。在毒性实验中,从中毒的数据分析估计出龙葵素对人的中毒剂量为2~4 mg/kg,致死剂量为3~6 mg/kg^[3]。它的作用机制主要是通过抑制胆碱酯酶的活性引起中毒反应。另一方面,龙葵素具有抗虫害、抗菌、抗病毒、抗癌、强心、降低胆固醇及血脂等多种药理作用^[4]。由于龙葵素中毒事件频繁发生^[5-8],因此有关部门应加强茄科蔬菜及其制品在生产、贮存、加工等环节的监管力度,加强相关食品安全质量的风险控制,保障人民群众的生命健康。同时又应该推进龙葵素生物活性及病理研究,合理开发相关功能性应用。

目前,龙葵素的检验手段主要包括:比色法^[9]、酶联免疫法^[10]、紫外分光光度法^[11]、高效液相色谱法^[12-13]和液相色谱-质谱联用法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[14-16]等。比色法具有成本低、操作便捷的优点,但是回收率低;酶联免疫法快速、准确,但需要抗体,其受温度影响大;紫外分光光度法不能进行准确的定量分析且灵敏度较低;高效液相色谱法在龙葵素含量检测中,紫外检测器在波长为212 nm处进行检测,从图谱中可以观察到该方法干扰较大^[16],且对于龙葵素含量较低的茄科蔬菜定量不准确。液相色谱-质谱联用法具有方法灵敏度高,检测下限低,定量准确的特点,适用于基质复杂、含量范围大的龙葵素含量检测。近年来对马铃薯及其制品中龙葵素的研究较多^[15-18],包括常用检测方法 DB51/T 1881-2014《马铃薯中龙葵素的测定 液相色谱-串联质谱法》^[19]和 BJS 201806《土豆及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱的测定》^[20],针对茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱的检测研究鲜少报道。

本研究采用通过式固相萃取净化方式, HPLC-MS/MS方法定量检测茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱含量,

具有快速、准确、灵敏度高的特点,降低了检验成本,具有实际应用和推广价值。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

α -茄碱标准品、 α -卡茄碱标准品(纯度>98%, 法国 Extrasynthese 公司); Oasis[®] PRiME HLB 固相萃取小柱(6 mL, 200 mg, 美国 Waters 公司); 乙腈(色谱纯, 西班牙 Scharlau 公司); 甲酸、乙酸铵(色谱纯, 美国 Aladdin 公司); 0.22 μ m 有机相滤膜[岛津技迩(上海)商贸有限公司]。

茄科蔬菜及其制品源于南昌市各大超市,未成熟茄科蔬菜采自南昌周边蔬菜种植基地。

1.2 仪器与设备

Agilent 6495 高效液相色谱-串联质谱仪、VAC ELUT-20 固相萃取装置(美国 Agilent 公司); G-16 高速离心机、Quintix 213-1CN 电子分析天平(德国 Sartorius 公司); Vortex Genie 2 多用途旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

称取1.0 g样品(准确到0.01 g)于50 mL 聚四氟乙烯离心管中,加入20.0 mL 提取液(1%甲酸:乙腈=1:1, V/V),旋紧离心管盖子,置于涡旋器中涡旋1 min, 10000 r/min 离心10 min, 取上清液(土豆及其制品稀释10倍),过PRiME HLB 固相萃取柱,待溶液自然流下,收集流出液。经0.22 μ m 有机相滤膜过滤,待进样分析。

1.3.2 液相色谱条件

色谱柱: Waters ACQUITY UPLC[®]BEH Amide (2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7 μ m); 柱温: 40 $^{\circ}$ C; 流动相A为含2 mmol/L 乙酸铵的0.1%甲酸溶液, B为含2 mmol/L 乙酸铵的乙腈溶液; 流速: 0.4 mL/min; 进样量: 1 μ L; 采用梯度洗脱程序,见表1。

1.3.3 质谱条件

离子源: 电喷雾(electrospray ionization, ESI)离子源; 扫描方式: 正离子扫描; 监测模式: 多反应监测(multiple-reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3000 V; 干燥气温度: 150 $^{\circ}$ C; 干燥气流量: 12 L/min; 鞘气温度: 350 $^{\circ}$ C; 鞘气流速: 12 L/min; 喷雾器气压力: 45 psi。

表 1 梯度洗脱程序表
Table 1 Gradient elution program

时间/min	流动相 A(2 mmol/L 乙酸铵 0.1%甲酸溶液)/%	流动相 B(2 mmol/L 乙酸铵乙腈溶液)/%
0.00	10	90
1.00	10	90
2.00	20	80
3.00	20	80
3.01	50	50
5.00	50	50
5.01	10	90
10.00	10	90

2 结果与分析

2.1 前处理条件的优化

2.1.1 提取试剂和提取方式的优化

基于之前的研究^[21],本研究考察 8 种提取溶剂(1%甲酸:甲醇=1:1, *V/V*, 以下同; 1%甲酸:乙腈=1:99; 5%乙酸; 1%乙酸:甲醇=7:3; 1%甲酸:乙腈=1:1; 1%乙酸:乙腈=7:3; 1%甲酸:乙醇=1:1; 1%乙酸:乙醇=7:3)和 2 种提取方式(超声提取和涡旋提取)对 α -茄碱和 α -卡茄碱提取效率的影响。结果表明,以 1%甲酸:乙腈=1:1 作为提取试剂,采用涡旋 1 min 的提取方式, α -茄碱和 α -卡茄碱的提取效率最高。

2.1.2 固相萃取净化的优化

本研究考察了通过式固相萃取柱 Oasis® PRiME HLB 和传统固相萃取柱 Oasis® MAX、Oasis® MCX 3 种固相萃取小柱分别对 α -茄碱和 α -卡茄碱的净化作用,其中 PRiME HLB 小柱固相萃取流程:无需活化,提取液直接上样,收集流出液; MAX 小柱固相萃取流程:3 mL 甲醇、3 mL 水、3 mL 5%氨水活化,上样,3 mL 5%氨水、3 mL 甲醇淋洗,减压抽干后,3 mL 2%甲酸乙腈洗脱,收集洗脱液; MCX 小柱固相萃取流程:依次用甲醇 3 mL 甲醇、3 mL 水、3 mL 2%甲酸活化,上样,分别用 3 mL 2%甲酸、3 mL 甲醇淋洗,减压抽干后,用 3 mL 5%氨水甲醇洗脱,收集洗脱液。

实验结果表明,PRiME HLB、MAX、MCX 3 种固相萃取柱在茄科蔬菜和茄科蔬菜制品添加相同水平浓度时,回收率依次为 90.3%~108.4%、5.4%~18.3%、87.2%~104.5%。由此可知,MAX 固相萃取小柱不适用于茄科蔬菜及其制品中龙葵素的净化富集,这主要是因为龙葵素为碱性化合物,而 MAX 固相萃取小柱为混合型强阴离子柱,可稳定吸附酸性化合物。比较 PRiME HLB 和 MCX 固相萃取柱的净化效果基本相同,回收率高,这是由于 MCX 为混合型强阳离子柱,可稳定吸附碱性化合物,而

PRiME HLB 固相萃取柱填料因键合特有亲脂基团,不吸附目标化合物,能有效吸附基质中的磷脂、脂肪、蛋白质等干扰物^[22]。特别是针对薯片、辣椒酱、茄子干等含脂类高的样品,能够有效减小回收率的偏差和降低基质效应,从而实现样品净化目的。但是 MCX 固相柱萃取过程需要活化、淋洗、洗脱等操作步骤,过程繁琐复杂,PRiME HLB 萃取柱仅需直接上样,操作简单快捷且回收率高。因此本研究选择 Oasis® PRiME HLB 固相萃取柱进行系统的方法学考察。

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 色谱柱的选择

在甲醇-甲酸铵水溶液(含 0.1%甲酸)流动相下,比较不同色谱柱 Waters ACQUITY UPLC® BEH C₁₈、Waters ACQUITY UPLC® BEH HILIC、Waters ACQUITY UPLC® BEH Amide^[23]对目标物的分离情况,结果发现 ACQUITY UPLC® BEH Amide 色谱柱对 α -茄碱和 α -卡茄碱分离效果最佳且响应值最高,能满足样品的定性定量要求。这是由于 Amide 色谱柱使用化学稳定耐受的三键键合的酰胺基键合相,适用于极性化合物的分离^[24]。

2.2.2 流动相的优化

选择适宜的流动相能很大程度上降低基质干扰,提高方法的准确性。本研究采用 Waters ACQUITY UPLC® BEH Amide 色谱柱,考察乙腈水溶液、2 mmol/L 乙酸铵水溶液:2 mmol/L 乙酸铵的乙腈溶液、2 mmol/L 乙酸铵的 0.1%甲酸水溶液:2 mmol/L 乙酸铵的乙腈溶液 3 种流动相体系对 α -茄碱和 α -卡茄碱分离效果和响应值的影响。由于 α -茄碱和 α -卡茄碱是糖苷类生物碱,流动相乙腈和水溶液中分别加入甲酸能有效提高目标物的响应,提高检验方法灵敏度,加入乙酸铵能够有效改善 α -茄碱和 α -卡茄碱峰形,提高 α -茄碱和 α -卡茄碱目标峰分离度。故选用乙腈-0.1%甲酸水溶液,其中乙腈和水中都加入 2 mmol/L 乙酸铵作为流动相梯度洗脱, α -茄碱和 α -卡茄碱分离总离子流色谱图如图 1 所示。

2.2.3 质谱条件的优化

将 1 μ g/mL α -茄碱和 α -卡茄碱混合标准溶液以流动注射方式注入质谱仪,在正离子模式下进行一级质谱扫描,确定核质比 868.5 作为 α -茄碱母离子、核质比 852.5 作为 α -卡茄碱母离子;再对母离子进行二级质谱扫描,选取丰度较高的 3 个碎片离子分别作为定量与定性离子,并采用 Optimizer 软件分别优化其碰撞能(collision energy, CE)。优化后相关质谱参数见表 2。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系、检出限和定量限

称取 1.0 g 左右空白基质,采用标准加入法加入 α -茄碱和 α -卡茄碱混合标准溶液,按照 1.3.1 方法进行前处理,

制备质量浓度依次为 1、2、10、50、100、200 和 500 ng/mL 的基质标准工作溶液, 在优化后液相色谱和质谱条件下按照浓度由低到高进行测定。按照 GB/T 27404—2008^[25]标准, 以目标物的峰面积 Y 为纵坐标, 质量浓度 X 为横坐标, 绘制标准曲线, 其线性方程及相关系数(r^2)详见表 3。可以看出, 在不同基质中, α -茄碱和 α -卡茄碱在 1~500 ng/mL 浓度范围内与峰面积均线性良好。以 3 倍的信噪比($S/N=3$)来确定方法检出限(limit of detection, LOD)和以 10 倍的信噪比($S/N=10$)来确定方法定量限(limit of quantitation, LOQ), α -茄碱方法检出限和定量限范围分别为 0.01~0.1 mg/kg、0.03~0.3 mg/kg; α -卡茄碱检出限和定量限范围分别为 0.0025~0.025 mg/kg、0.0075~0.075 mg/kg。结果表明, 本方法能够获得较低的检出限和定量限, 具有较高的方法灵敏

度。实验中, 由于土豆及薯片样品很难获取阴性样品, 故其检出限和定量限的确定采取阳性样品处理液逐级稀释的方式获得。土豆样品选择性离子流图见图 2。

2.3.2 准确度、精密度

在土豆、茄子、辣椒、番茄、薯片、番茄酱、辣椒粉、茄子干 8 种基质中添加低、中、高 3 个水平的 α -茄碱和 α -卡茄碱混合标准溶液, 按照 1.3.1 进行前处理, 进行加标回收实验($n=6$)。在 3 个水平添加下, α -茄碱加标回收率为 91.3%~104.6%, α -卡茄碱加标回收率为 90.3%~108.4%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)不超过 5.5%, 详见表 4。结果表明, 本方法准确度高、精密度好, 可满足茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱定量检测的要求。

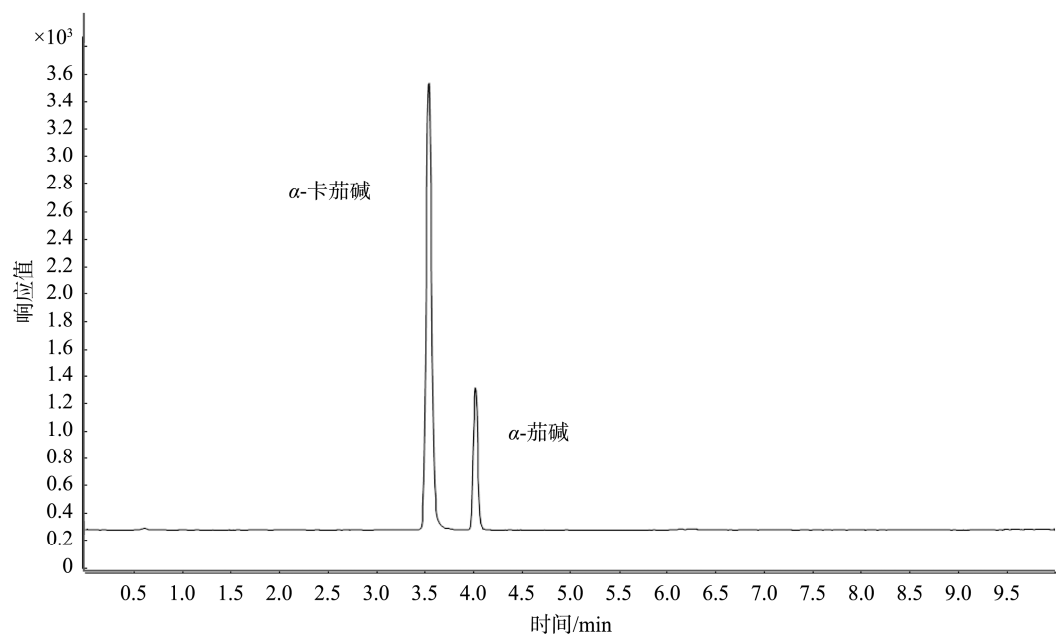


图 1 α -茄碱和 α -卡茄碱标准溶液总离子色谱图
Fig.1 Total ion chromatogram of α -solanine and α -chaconine standard solution under MRM

表 2 α -茄碱和 α -卡茄碱的保留时间、母离子、子离子、碰撞能和毛细管出口电压 Table 2 Retention time, precursor ions, productions, collision energies and fragmentor of α -solanine and α -chaconine					
化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/V	毛细管出口电压/V
α -茄碱	4.02	868.5	98.1*	80	380
			398.5	80	380
			722.5	75	380
α -卡茄碱	3.54	852.5	98.1*	80	380
			706.5	75	380
			398.4	80	380

注: *号为定量离子。

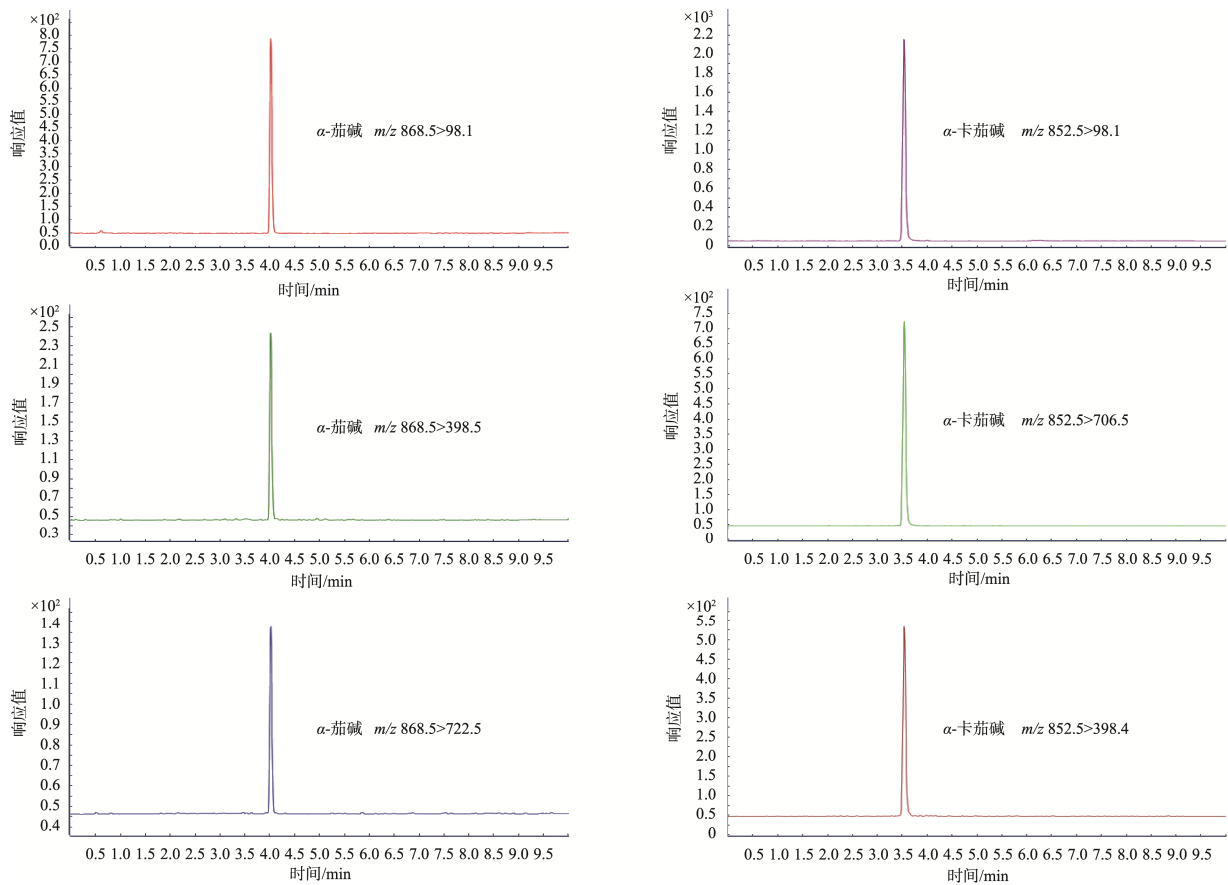


图 2 土豆样品选择性离子流图
Fig.2 Selective ion flow diagram of potato

表 3 α-茄碱和 α-卡茄碱的标准加入线性回归方程、相关系数、LOD 和 LOQ
Table 3 Standard addition curves, correlation coefficient, LOD and LOQ of α-solanine and α-chaconine

类别	化合物	线性方程	r^2	线性范围/($\mu\text{g/L}$)	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
土豆	α -茄碱	$Y=63.749101X+130.184981$	0.9992	1~500	0.1	0.3
	α -卡茄碱	$Y=204.870180X+507.247449$	0.9994	1~500	0.025	0.075
茄子	α -茄碱	$Y=64.922339X+1084.907225$	0.9984	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=169.900816X+2085.541776$	0.9996	1~500	0.0025	0.0075
辣椒	α -茄碱	$Y=39.315430X-90.058276$	0.9988	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=140.991555X-126.364124$	0.9984	1~500	0.0025	0.0075
番茄	α -茄碱	$Y=30.772559X-283.331637$	0.9992	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=145.335174X+1105.946561$	0.9994	1~500	0.0025	0.0075
薯片	α -茄碱	$Y=70.426075X+508.991919$	0.9981	1~500	0.1	0.3
	α -卡茄碱	$Y=195.797159X+1078.956133$	0.9991	1~500	0.025	0.075
番茄酱	α -茄碱	$Y=25.985951X+99.658421$	0.9996	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=138.294563X-46.819928$	0.9989	1~500	0.0025	0.0075
辣椒粉	α -茄碱	$Y=39.315430X-90.058276$	0.9988	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=151.247989X-76.306686$	0.9990	1~500	0.0025	0.0075
茄子干	α -茄碱	$Y=66.661653X+399.459873$	0.9996	1~500	0.01	0.03
	α -卡茄碱	$Y=184.888706X+1143.707024$	0.9991	1~500	0.0025	0.0075

表 4 8 种茄科蔬菜及其制品的回收率及相对标准偏差($n=6$)
Table 4 Recoveries and relative standard deviations of 8 kinds of solanaceous vegetables and their products ($n=6$)

	α -茄碱				α -卡茄碱			
	本底/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%	本底/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
土豆	6.7	5	101.6	4.6	8.1	5	96.5	4.0
		10	91.9	4.5		10	100.5	4.2
		15	99.7	3.3		15	103.5	2.6
茄子	ND	0.01	91.3	5.0	ND	0.01	98.9	3.2
		0.02	93.9	3.3		0.02	91.1	4.3
		0.1	92.3	3.7		0.1	94.2	2.9
辣椒	ND	0.01	92.2	4.8	ND	0.01	90.5	4.7
		0.02	98.9	3.2		0.02	98.2	4.4
		0.1	94.2	3.9		0.1	91.7	3.7
番茄	ND	0.01	95.3	3.5	ND	0.01	92.5	5.1
		0.02	96.5	2.9		0.02	92.3	4.6
		0.1	98.2	2.3		0.1	93.4	2.6
薯片	25.8	15	92.0	4.8	30.6	15	108.4	3.5
		30	95.0	2.7		30	103.5	3.1
		45	97.9	3.3		45	95.8	3.5
番茄酱	ND	0.01	94.5	4.5	ND	0.01	90.8	5.1
		0.02	104.6	3.4		0.02	102.3	4.4
		0.1	98.4	2.4		0.1	98.6	2.2
辣椒粉	ND	0.01	93.0	4.7	ND	0.01	90.3	5.0
		0.02	95.4	4.0		0.02	92.5	4.9
		0.1	102.0	3.4		0.1	97.7	2.3
茄子干	ND	0.01	94.6	5.1	ND	0.01	93.7	5.5
		0.02	98.5	3.7		0.02	98.7	2.3
		0.1	102.8	3.3		0.1	99.9	3.1

注: ND 为未检出, 以下同。

2.3.4 基质效应

在 HPLC-MS/MS 中, 由共流物引起的基质效应会影响分析方法的灵敏度、精密度和准确度^[26]。考虑样品基质对分析物响应具有增强或抑制效应, 为减少基质干扰, 本研究考察了溶剂标曲法和基质匹配标曲法对不同基质添加回收的影响。结果显示, 以流动相配制的溶剂标曲法添加回收率为 50.6%~70.8%, 以基质匹配标曲法配制曲线添加回收率为 90.3%~108.4%, 结果详见表 5。分析可知, 基质对 α -茄碱和 α -卡茄碱的电离存在一定的抑制效应, 不同基质效应差异不大, 可采用外标法定量。因此, 实际样品检测过程中为保证数据的准确性, 应采用基质匹配标准曲线外标法进行定量分析, 以减少基质效应带来的结果误差。

2.4 实际样品检测

对 40 批次茄科蔬菜及其制品进行检测, 检测结果详见表 6。其中, 新鲜土豆中龙葵素含量为 14.8~72.0 mg/kg, 发芽土豆龙葵素含量为 153.3~189.6 mg/kg, 土豆制品中龙葵素含量为 46.8~324.5 mg/kg, 说明龙葵素化学结构较稳定, 在生产加工过程中不易破坏。并且发芽的土豆中龙葵素的含量远远高于新鲜土豆中的含量, 生产加工者应选择成熟且新鲜的茄科蔬菜加工成相应产品。其他市售的新鲜茄科蔬菜及其制品中龙葵素均未检出, 但在田间采摘的未成熟茄子、辣椒、西红柿, 根据成熟程度和检测部位龙葵素含量为 N.D~1.01 mg/kg,

其中蔬菜蒂中龙葵素的含量普遍高于蔬菜肉中的含量。且注意保藏条件，避免土豆发芽，以减少食品安全风险的发生。

因此未完全成熟的茄科蔬菜尽量放置至成熟后食用，并

表 5 8 种茄科蔬菜及其制品基质匹配标准曲线法与溶剂标准曲线法回收率结果

Table 5 Recovery results of 8 kinds of solanaceous vegetables and their products by matrix matched standard curve method and solvent standard curve method

	α -茄碱				α -卡茄碱			
	本底 /(mg/kg)	添加量 /(mg/kg)	基质匹配标准 曲线法回收率/%	溶剂标准曲线法 回收率/%	本底 /(mg/kg)	添加量 /(mg/kg)	基质匹配标准曲线法 回收率/%	溶剂标准曲线法 回收率/%
土豆	6.7	5	101.6	52.3	8.1	5	96.5	54.2
		10	91.9	58.6		10	100.5	55.1
		15	99.7	61.0		15	103.5	54.3
茄子	ND	0.01	91.3	61.9	ND	0.01	98.9	60.7
		0.02	93.9	64.3		0.02	91.1	62.7
		0.1	92.3	70.8		0.1	94.2	66.1
辣椒	ND	0.01	92.2	64.2	ND	0.01	90.5	57.2
		0.02	98.9	63.5		0.02	98.2	58.8
		0.1	94.2	67.8		0.1	91.7	65.1
番茄	ND	0.01	95.3	55.3	ND	0.01	92.5	63.8
		0.02	96.5	54.2		0.02	92.3	61.2
		0.1	98.2	63.1		0.1	93.4	67.0
薯片	25.8	15	92.0	50.9	30.6	15	108.4	54.9
		30	95.0	54.3		30	103.5	57.3
		45	97.9	55.9		45	95.8	58.7
番茄酱	ND	0.01	94.5	62.6	ND	0.01	90.8	50.6
		0.02	104.6	59.7		0.02	102.3	58.9
		0.1	98.4	68.2		0.1	98.6	58.8
辣椒粉	ND	0.01	93.0	57.6	ND	0.01	90.3	56.4
		0.02	95.4	68.8		0.02	92.5	54.2
		0.1	102.0	66.4		0.1	97.7	62.6
茄子干	ND	0.01	94.6	60.3	ND	0.01	93.7	55.5
		0.02	98.5	69.5		0.02	98.7	61.8
		0.1	102.8	62.2		0.1	99.9	63.2

表 6 40 批茄科蔬菜及其制品 α -茄碱和 α -卡茄碱含量测定结果
Table 6 Content of α -solanine and α -chaconine in 40 Solanaceous vegetables and product of solanaceous vegetables

序号	样品类别	α -茄碱/(mg/kg)	α -卡茄碱/(mg/kg)	龙葵素总量/(mg/kg)
1	土豆 1	6.7	8.1	14.8
2	土豆 2	66.1	0.2	66.3
3	土豆 3	45.2	26.8	72.0
4	土豆 4	17.5	31.7	49.2
5	土豆 5	20.5	16.6	37.1
6	发芽土豆 1	100.6	89.0	189.6
7	发芽土豆 2	122.5	30.8	153.3
8	薯片 1	41.2	48.6	89.8
9	薯片 2	188.4	136.1	324.5
10	薯片 3	74.6	59.0	133.6
11	薯片 4	87.5	80.0	167.5
12	薯片 5	49.3	51.4	100.7
13	薯片 6	25.8	30.6	56.4
14	薯片 7	88.8	98.3	187.1
15	薯片 8	77.9	105.1	183.0
16	马铃薯饼干	60.2	68.7	128.9
17	油炸薯条	24.2	22.6	46.8
18	市售番茄 1	N.D	N.D	N.D
19	市售番茄 2	N.D	N.D	N.D
20	番茄酱 1	N.D	N.D	N.D
21	番茄酱 2	N.D	N.D	N.D
22	市售辣椒 1	N.D	N.D	N.D
23	市售辣椒 2	N.D	N.D	N.D
24	辣椒酱	N.D	N.D	N.D
25	辣椒粉	N.D	N.D	N.D
26	市售茄子 1	N.D	N.D	N.D
27	市售茄子 2	N.D	N.D	N.D
28	茄子干	N.D	N.D	N.D
29	田间未成熟辣椒 1 肉	0.008	0.015	0.023
30	田间未成熟辣椒 1 蒂	0.071	0.028	0.099
31	田间未成熟辣椒 2 肉	0.015	0.007	0.022
32	田间未成熟辣椒 2 蒂	0.092	0.021	0.113
33	田间未成熟茄子 1 肉	N.D	N.D	N.D
34	田间未成熟茄子 1 蒂	0.009	0.035	0.044
35	田间未成熟茄子 2 肉	0.015	0.071	0.086
36	田间未成熟茄子 2 蒂	0.054	0.090	0.14
37	田间未成熟番茄 1 肉	0.14	0.05	0.19
38	田间未成熟番茄 1 蒂	0.55	0.27	0.82
39	田间未成熟番茄 2 肉	0.23	0.11	0.34
40	田间未成熟番茄 2 蒂	0.53	0.48	1.01

3 结 论

本研究建立了高效液相色谱-串联质谱法检测茄科蔬菜及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱含量的快速分析方法。采用通过式固相萃取净化方式,经亲水作用色谱柱分离,有效降低杂质对 α -茄碱和 α -卡茄碱的出峰干扰。通过基质匹配标准曲线外标法定量,有效提高结果的准确性。该方法具有操作简便、准确度好、灵敏度高的特点,能够满足定量分析实验要求,为食品安全监管应急检测提供了有力的技术支持。

参考文献

- [1] 董晓茹,沈敏,刘伟. 龙葵素中毒及检测的研究进展[J]. 中国司法鉴定, 2013, (2): 35–41.
- [2] DONG XR, SHEN M, LIU W. Advances in research on solanin poisoning and analysis [J]. Chin J Forensic Sci, 2013, (2): 35–41.
- [3] 周国亮,宋翼升,辛艳飞,等. 龙葵素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.
- [4] ZHOU GL, SONG YS, XIN YF, *et al.* Progress in studies of reproductive toxicity of solanine [J]. Chin J Clin Pharmacol Ther, 2013, 18(11): 1291–1296.
- [5] ROMANUCCI V, PISANTI A, FABIO GD, *et al.* Toxin levels in different variety of potatoes: Alarming contents of α -chaconine [J]. Phytochem Lett, 2016, (16): 103–107.
- [6] 巩江,倪士峰,邱莉惠,等. 龙葵素的药理-毒理及药用研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(9): 4108–4109.
- [7] GONG J, NI SF, QIU LH, *et al.* Research on the pharmacology and toxicity of solanine [J]. J Anhui Agric Sci, 2009, 37(9): 4108–4109.
- [8] 张海华. 食用马铃薯引起龙葵素中毒 20 例分析[J]. 右江医学, 2012, 40(2): 250–252.
- [9] ZHANG HH. Analysis of 20 cases of longemonin poisoning caused by potato consumption [J]. Youjiang Med J, 2012, 40(2): 250–252.
- [10] 高伟艳. 发芽马铃薯引起食物中毒 22 例调查报告[J]. 中国煤炭工业医学杂志, 2006, (8): 884.
- [11] GAO WY. A report of 22 cases of bromatoxism caused by sprouted potatoes [J]. Chin J Coal Ind Med, 2006, (8): 884.
- [12] 干梅. 发芽马铃薯中毒[J]. 中国乡村医药杂志, 2001, 8(12): 54–55.
- [13] GAN M. Poisoning of sprouted potatoes [J]. Chin J Rural Med Pharm, 2001, 8(12): 54–55.
- [14] 钟水发,钟民荣,杨晓程. 一起发芽马铃薯引起的食物中毒[J]. 现代预防医学, 2005, 32(8): 965.
- [15] ZHONG SF, ZHONG MR, YANG XC. Food poisoning caused by sprouted potatoes [J]. Mod Prev Med, 2005, 32(8): 965.
- [16] 李美. 马铃薯 α -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.
- [17] LI M. Studies of the establishment of α -solanine detection system in potatoes and the influencing factors on its content [D]. Changsha: Agricultural University of Hunan, 2013.
- [18] SUN HW, LV CQ, YANG LL, *et al.* Solanine induces mito-chondria-mediated apoptosis in human pancreatic cancer cells [J]. Bio Med Res Int, 2014, (3): 1–9.
- [19] 吴耘红,江成英,王拓一. 储藏条件对马铃薯渣中龙葵素含量影响的研究[J]. 农产品加工(学刊), 2008, (7): 144–146.
- [20] WU YH, JIANG CY, WANG TY. Study on the effects of storage condition on the solanine content of potato pulp [J]. Acad Period Farm Prod Process, 2008, (7): 144–146.
- [21] SOTELO A, SERRANO B. High-performance liquid chromatographic determination of the glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine in 12 commercial varieties of Mexican potato [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(6): 2472–2475.
- [22] KUO CI, CHAO CH, LU MK. Effects of auxins on the production of steroidal alkaloids in rapidly proliferating tissue and cell cultures of solanum lyratum [J]. Phytochem Anal, 2012, 23(4): 400–404.
- [23] 张秀尧,蔡欣欣,张晓艺. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用方法测定血浆和尿液中的 α -茄碱、 α -卡茄碱和茄啶[J]. 色谱, 2014, 32(6): 586–590.
- [24] ZHANG XY, CAI XX, ZHANG XY. Determination of α -solanine, α -chaconine and solanidine in plasma and urine by ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2014, 32(6): 586–590.
- [25] 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 α -茄碱与 α -卡茄碱含量[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(3): 233–237.
- [26] WANG D, DING H, CHENG L, *et al.* Determination of α -solanine and α -chaconine in potato by ultra high performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(3): 233–237.
- [27] 黄红苹,郭华春,王琼,等. 云南马铃薯品种(系)块茎中的龙葵素含量测定[J]. 中国农业科学, 2011, 44(7): 1512–1518.
- [28] HUANG HP, GUO HC, WANG Q, *et al.* Determination of the content of solanine in potato tuber in Yunnan [J]. Sci Agric Sin, 2011, 44(7): 1512–1518.
- [29] 伍慧敏,曾静,李美,等. 液相色谱-质谱联用法检测马铃薯中 α -茄碱含量[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 121–124.
- [30] WU HM, ZENG J, LI M, *et al.* Determination of α -solanine in potato using liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2013, 34(24): 121–124.
- [31] LIU W, ZHANG N, LI B, *et al.* Determination of α -chaconine and α -solanine in commercial potato crisps by QuEChERS extraction and UPLC-MS/MS [J]. Chem Pap, 2014, 68(11): 1498–1504.
- [32] DB51/T 1881—2014 马铃薯中龙葵素的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
- [33] DB51/T 1881—2014 Determination of solanine in potato-Liquid chromatography- tandem mass spectrometry [S].
- [34] BJS 201806 土豆及其制品中 α -茄碱和 α -卡茄碱的测定[S].
- [35] BJS 201806 Determination of α -solanine and α -chaconine in potatoes and their products [S].
- [36] 唐丽君,匡佩琳,李雨露,等. 基于固相基质分散的高效液相色谱-串联质谱法测定茄科蔬菜及其制品中龙葵素的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5827–5836.
- [37] TANG LJ, KUANG PL, LI YL, *et al.* Determination of solanine in solanaceous vegetables and products of solanaceous vegetable by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry based on solid phase matrix dispersion [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5827–5836.

- [22] 宿书芳, 孙立臻, 薛霞, 等. 通过式固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中地西洋[J]. 色谱, 2020, 38(7): 791-797.
SU SF, SUN LZ, XUE X, *et al.* Determination of diazepam in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with pass-through solid phase extraction [J]. Chin J Chromatogr, 2020, 38(7): 791-797.
- [23] 刘红河, 康莉, 廖仕成, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定食物中毒样品中 α -茄碱和 α -卡茄碱[J]. 华南预防医学, 2016, 42(5): 435-442.
LIU HH, KANG L, LIAO SC, *et al.* Determination of α -solanine and α -chaconine in food poisoning samples by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. South China J Prev Med, 2016, 42(5): 435-442.
- [24] 李雨露, 唐丽君, 喻俊磊. 亲水作用高效液相色谱-串联质谱法测定薯片及饼干中丙烯酰胺的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4417-4423.
LI YL, TANG LJ, YU JL. Determination of acrylamide in potato chips and biscuits by high performance liquid chromatography with hydrophilic interaction [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(13): 4417-4423.
- [25] GB/T 27404—2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].
GB/T 27404—2008 Criterion on quality control of laboratories-Chemical testing of food [S].

- [26] 谭美龄, 张钦, 付鹏. PRiME HLB-UPLC-MS/MS 法测定鲜蛋中 6 种药物残留[J]. 检验检疫学刊, 2020, 2(30): 13-16, 27.
TAN ML, ZHANG Q, FU P. Determination of 6 drug residues in fresh eggs by PRiME HLB-UPLC-MS/MS [J]. J Inspect Quar, 2020, 2(30): 13-16, 27.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李雨露, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检验检测。
E-mail: 109555048@qq.com



唐丽君, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验检测。
E-mail: 631824235@qq.com

“茶学研究”专题征稿函

茶叶源于中国, 与咖啡、可可并称为世界三大饮料。茶叶可鲜食, 也可以加工精制备用, 具有降压、提神等多种保健功能, 且含有多种有机化学成分和无机矿物元素。国内外对茶叶市场需求稳定增长, 我国的茶产业增长潜力巨大, 茶已成为社会生活中不可缺少的健康饮品和精神饮品。

鉴于此, 本刊特别策划了“茶学研究”专题, 主要围绕茶叶的贮藏保鲜、精深加工、品质评价、生物化学和功能性成分、香气成分分析、污染物分析检测、茶树生长代谢、茶叶资源的质量标准化等方面展开论述和研究, 综述及研究论文均可。

鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, 本刊主编吴永宁研究员特别邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。

本专题计划在 2021 年 3 月出版, 请在 2021 年 1 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并审稿合格后优先发表。

希望您能够通过各种途径宣传此专题, 并积极为本专题推荐稿件和约稿对象。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(注明茶学研究专题)

E-mail: jfoodsqq@126.com(注明茶学研究专题)

《食品安全质量检测学报》编辑部