

刘文静, 黄彪, 林香信, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时分析紫薯中 15 种酚酸类组分 [J]. 福建农业学报, 2019, 34 (10): 1203-1210.

LIU W J, HUANG B, LIN X X, et al. Simultaneous Determination of 15 Phenolic Compounds in Purple Potato by High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2019, 34 (10): 1203-1210.

超高效液相色谱-串联质谱法同时分析 紫薯中 15 种酚酸类组分

刘文静, 黄彪, 林香信*, 方灵, 吴建鸿, 李巍, 吴妙鸿

(福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所/福建省农产品质量安全重点实验室, 福建 福州 350003)

摘要:【目的】运用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 分析不同品种紫薯中酚酸类组分及含量, 为紫薯中酚酸类组分的提取、分析提供理论依据。【方法】建立超高效液相色谱-串联质谱法同时检测紫薯中 15 种酚酸类组分的方法, 分析 8 种不同品种紫薯中酚酸类组分的含量。样品经甲醇-水溶液超声提取后, 使用 Waters T3 C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 以 0.1% (v/v) 甲酸-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱, 负离子扫描方式下多反应监测 (MRM) 模式测定。【结果】在优化的试验条件下, 15 种酚酸类组分在相应的浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数 (*r*) 为 0.995 6~0.999 7, 方法检出限和定量限分别为 0.3~5.8 μg·L⁻¹ (*S/N* ≥ 3) 和 1.0~15.2 μg·L⁻¹ (*S/N* ≥ 10); 加标试验平均回收率 73.3%~97.1%, 相对标准偏差 1.8%~8.9%。【结论】在所分析的紫薯样品中共检出 5 种酚酸类组分, 含量 0.102~1 698.490 mg·kg⁻¹, 其中绿原酸含量最高, 对香豆酸含量最低。该法灵敏、快速、准确, 适用于紫薯中酚酸类组分的定性定量分析。

关键词: 紫薯; 酚酸类组分; 超高效液相色谱-串联质谱

中图分类号: TS 215

文献标志码: A

文章编号: 1008-0384 (2019) 10-1203-08

Simultaneous Determination of 15 Phenolic Compounds in Purple Potato by High Performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry

LIU Wen-jing, HUANG Biao, LIN Xiang-xin*, FANG Ling, WU Jian-hong, LI Wei, WU Miao-hong

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research, Fujian Academy of Agricultural Sciences/Fujian Key Laboratory of Agro-products Quality & Safety, Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: 【Objective】A method coupling the ultra-high performance liquid chromatography and the triple-quadrupole tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established to simultaneously determine 15 phenolic compounds in purple potatoes. 【Method】Purple potato specimens were extracted with methanol-water under ultrasound to be separated on a UPLC and analyzed by MS/MS for the phenolic determination. On a Waters T3 C₁₈ column of the UPLC, the extracts was separated by gradient elution with 0.1% (V/V) formic acid-5 mmol·L⁻¹ ammonium acetate aqueous solution and acetonitrile as the mobile phase. The elutes were analyzed using the positive electrospray ionization tandem MS under the multiple reaction monitoring mode. 【Result】With the optimized conditions and within the concentration range, linearities on the measurements for 15 phenolics with correlation coefficients ranging from 0.995 6 to 0.999 7 were obtained. The methodology had a limit of detection (LOD) of 0.3~5.8 μg·L⁻¹ (*S/N* ≥ 3) and that of quantitation 1.0~15.2 μg·L⁻¹ (*S/N* ≥ 10). The average recoveries on the compounds ranged from 73.3% to 97.1% with a relative standard deviation (RSDs) of 1.8%~8.9%. 【Conclusion】Five categories of phenolic compounds in the concentrations ranging from 0.102 mg·kg⁻¹ to 1 698 490 mg·kg⁻¹ were detected in the purple potato specimens by the method. Among them, chlorogenic acid was the highest in quantity, and coumaric acid the lowest. The newly established methodology was deemed sensitive, rapid, accurate, and suitable for phenolic determination on purple potatoes.

收稿日期: 2019-08-16 初稿; 2019-10-08 修改稿

作者简介: 刘文静 (1982-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事农产品质量安全研究 (E-mail: 411935637@qq.com)

* 通信作者: 林香信 (1972-), 男, 副研究员, 主要从事农产品质量安全研究 (E-mail: 1353645173@qq.com)

基金项目: 福建省科技计划公益类专项 (2017R1018-2); 福建省农业科学院青年人才创新项目 (YC2018-11)

Key words: purple potato; phenolic compounds; ultra-high liquid chromatography-tandem mass spectrometry

0 引言

【研究意义】紫薯 (Purple sweet potato) 又名黑薯, 是甘薯的一个优良新品种, 其肉质部分呈紫色或者紫红色。据报道, 紫薯含有多种营养成分: 如淀粉^[1]、多糖^[2]、蛋白质^[3-4]、粗脂肪^[3-5]、多酚^[6-8]和花色苷^[9-11]等。紫薯花色苷和多酚经研究表明具有良好的抗氧化^[12-13]、抗肿瘤^[14]、降血压^[15]等生理功效, 目前对紫薯功能性成分的研究主要集中在对紫薯花色苷成分分析, 而对同样具有良好生理活性的紫薯酚酸类组分的报道则相对较少。【前人研究进展】目前报道测定植物性农产品中酚酸类组分的方法有毛细管电泳法^[16]、高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)^[16-21]、高效液相色谱串联质谱联用法 ((high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)^[22-24]。毛细管电泳法灵敏度较低, 高效液相色谱法灵敏度比毛细管电泳法高, 但是对于基质复杂的样品分离效果不够理想, 且分析时间较长。高效液相色谱串联质谱联用法是近年兴起的检测技术手段, 利用离子通过不同通道技术对结构相近物质有效分离, 分离时间短, 灵敏度低, 效果好。【本研究切入点】利用液质联用技术分析紫薯功能性成分, 所需样品量少, 时间短, 可以同时准确检测多种组分, 而利用此技术分析紫薯功能性营养成分的研究鲜见报道。【拟解决的关键问题】本研究以福建地区采集的 8 份不同品种的紫薯样品为研究对象, 通过对色谱、质谱条件的优化, 运用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 建立了 15 种酚酸类组分的检测方法, 分析了不同品种紫薯中酚酸类组分及含量, 旨在为紫薯中酚酸类组分的提取、分析提供理论依据, 为紫薯新品种的选育与开发利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器设备: UPLC H-Class 超高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); Xevo TQ-S 三重四级杆质谱 (美国 Waters 公司); Millipore Direct-Q5 超纯水仪 (美国 Millipore 公司); SYG-2 水浴恒温振荡器 (常州朗越仪器有限公司); 样品均质器 (德国 IKA 公司); XW-80A 旋涡混合器 (上海医科大学仪器厂)。

供试紫薯样品: 龙紫 4 号、龙紫 6 号、莆紫薯

18 号、莆紫薯 3 号、福宁紫 3 号、福宁紫 4 号、福薯 9 号、福薯 24 号, 所有紫薯样品由福建省农业科学院作物研究所提供, 采自福建省龙岩市连城县家庭农场。

试验试剂: 水杨酸 (Salicylic acid)、对羟基苯甲酸 (*p*-Hydroxybenzoic acid)、2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-Dihydroxybenzoic acid)、3,5-二羟基苯甲酸 (3,5-Dihydroxybenzoic acid)、3,4,5-三羟基苯甲酸 (3,4,5-Trihydroxybenzoic acid)、绿原酸 (Chlorogenic acid)、异绿原酸 A (Isochlorogenic acid A)、香草酸 (Vanillic acid)、咖啡酸 (Caffeic acid)、丁香酸 (Syringic acid)、对香豆酸 (Coumaric acid)、阿魏酸 (Ferulic acid)、芥子酸 (Sinapic acid)、2-羟基肉桂酸 (2-Hydroxycinnamic acid)、3-羟基肉桂酸等标准品 (2-Hydroxycinnamic acid) (纯度 $\geq 97\%$, 南京道斯夫生物技术股份有限公司); 甲醇 (色谱纯, 美国 Merck 公司)、乙腈 (色谱纯, 美国 Merck 公司)、乙酸铵 (LC-MS 级, 美国 Waters 公司)、甲酸 (LC-MS 级, 美国 Waters 公司); 试验用水为 Millipore Direct-Q5 超纯水仪制备, 其他试剂为国产分析纯。

1.2 超高效液相色谱-质谱条件

1.2.1 超高效液相色谱条件 Waters T3 C₁₈ 色谱柱 ($\Phi 1.8 \mu\text{m}$, $2.1 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$), 柱温: 30.0°C ; 流速: $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样量: $4 \mu\text{L}$; 流动相 A 为 $0.1\%(\text{V}/\text{V})$ 甲酸水溶液, 流动相 B 为乙腈; 梯度洗脱程序: $0 \sim 4 \text{ min}$, $90\% \sim 10\% \text{ A}$; $4 \sim 6 \text{ min}$, 维持 $10\% \text{ A}$; $5 \sim 8 \text{ min}$, $10\% \sim 50\% \text{ A}$; $8 \sim 9 \text{ min}$, $50\% \sim 90\% \text{ A}$; $9 \sim 10 \text{ min}$, 维持 $10\% \text{ A}$ 。

1.2.2 质谱条件 电喷雾离子化负离子 (ESI⁻) 模式; 检测方式: 多反应监测 (MRM) 模式; 毛细管电压: 1.5 kV ; 锥孔气流: 氮气, 流速 $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 脱溶剂温度: 150°C , 流速 $800 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; 离子源温度: 150°C ; 雾化气压力: 0.28 MPa ; 碰撞气: 高纯氩气。质谱检测参数见表 1。

1.3 标准溶液的配制

准确称取水杨酸、对羟基苯甲酸等 15 种标准品各 10.0 mg , 分别用甲醇定容至 10.00 mL , 得到各标准品浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的单标母液, 标准品母液置于 -20°C 冰箱中保存, 试验时取母液配制成 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的单标中间液, 根据需要用甲醇配成合适浓度的混合标准工作储备溶液, 于 -20°C 冰箱中保存。用于制作标准工作曲线的不同浓度的混标溶液, 现配现用。

表 1 酚酸类组分检测的质谱参数条件
Table 1 Parameters applied for phenolic determination by LC-MS/MS

组分名称 Compound	保留时间 Retention time /min	母离子 Parents ion/ (m·z ⁻¹)	子离子 Daughter ion/ (m·z ⁻¹)	锥孔电压 Cone voltage /V	碰撞能量 Collision energy/eV
3,4,5-三羟基苯甲酸 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid	1.68	168.8	125.0*, 79.0	-36	14, 20
3,5-二羟基苯甲酸 3,5-Dihydroxybenzoic acid	2.62	152.9	108.8*, 80.9	-40	14, 18
绿原酸 Chlorogenic acid	3.25	353.2	191.0*, 92.9	-30	16, 38
对羟基苯甲酸 <i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	3.72	136.9	92.9*, 137.4	-36	12, 16
2,5-二羟基苯甲酸 2,5-Dihydroxybenzoic acid	3.82	152.9	108.8*, 80.9	-40	14, 18
香草酸 Vanillic acid	3.85	167.0	151.9*, 108.0	-36	14, 18
咖啡酸 Caffeic acid	3.88	179.1	134.9*, 89.0	-30	16, 32
丁香酸 Syringate	3.97	197.0	181.9*, 123.0	-48	14, 26
对香豆酸 Coumalic acid	4.33	163.0	119.0*, 93.3	-44	16, 26
异绿原酸 A Isochlorogenic acid A	4.39	514.9	352.9*, 190.9	-30	16, 32
芥子酸 Sinapic acid	4.55	223.0	208.0*, 164.0	-44	16, 14
阿魏酸 Ferulic acid	4.59	193.0	133.9*, 177.9	-38	16, 14
3-羟基肉桂酸 3-Hydroycinnamic acid	4.64	163.0	119.0*, 93.3	-44	16, 26
2-羟基肉桂酸 2-Hydroycinnamic acid	4.83	163.0	119.0*, 93.3	-44	16, 26
水杨酸 Salicylic acid	5.18	136.9	92.9*, 137.4	-36	16, 12

注：*为定量离子。
Note: * means quantitative ions.

1.4 样品前处理

紫薯中活性成分的提取参考蔡湛等^[5]的方法稍加改进，称取 0.500 g 磨碎的紫薯鲜样加入 5 mL 70% 的甲醇溶液于棕色玻璃管中，70℃ 水浴中振荡提取 30 min，提取后自然冷却至室温，将提取液转移至离心管中，于 5 000 r·min⁻¹ 转速下离心 5 min，离心结束后上清液全部转移至 10 mL 容量瓶。残渣再加入 5 mL 70% 甲醇溶液提取 1 次，重复以上操作。合并提取液定容至 10.00 mL，摇匀，0.45 μm 滤膜过滤，滤液待上机分析用。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件的选择

在以往测定植物性样品的总酚报道中，多选用乙醇-水或者甲醇水为提取酚类物质的溶剂。超高效液相色谱-串联质谱的流动相体系多为甲醇-水或者乙腈-水，为检测过程中减少溶剂效应对峰型的影响，因此选择甲醇-水作为提取溶剂，试验中比较了不同浓度甲醇溶液提取效率的影响，结果表明以 70% 的甲醇溶液为提取剂时测得的提取液中总酚含量最高（表 2），总酚测定采用稍加改进的 Folin-Ciocalteu 方法。

表 2 提取溶液对酚类物质提取效果比较
Table 2 Comparison of the effect of extraction solution

提取溶液 Extraction solution	吸光度值 absorbance value	多酚含量 Content/(mg·g ⁻¹)
30% 甲醇水溶液 Methanol	0.549	3.14
50% 甲醇水溶液 Methanol	0.691	3.95
70% 甲醇水溶液 Methanol	0.736	4.20

2.2 流动相的选择

试验中考察了以甲醇-水和乙腈-水作为流动相以及在流动相中添加甲酸、乙酸铵对目标化合物离子色谱峰峰型及响应信号的影响。试验表明：采用 0.1%（V/V）甲酸-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液和乙腈为流动相，在负离子扫描模式下，酚酸类组分有良好的峰形且相对于不加乙酸铵的流动相有更好的响应强度。所分析的酚酸类组分，大都具有酚羟基官能团或同时含有羟基与羧基结构，表现出一定的弱酸性。在流动相中加入乙酸铵，有利于所分析的目标化合物中氢离子的解离，形成目标负离子，增强响应信号；而甲酸的加入有利于抑制酚酸类组分与色谱柱的静电作用，减少拖尾现象，改善峰形。因此，试验中采用 0.1%（v/v）甲酸-5 mmol·L⁻¹ 乙酸铵水溶液和乙腈作为流动相。

2.3 质谱条件的优化

Waters 三重四极杆质谱条件的优化主要包括选择各化合物的母离子、子离子、锥孔电压 (CV)、碰撞能量 (CE) 等参数的确定。配制 500.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 15 种酚酸类组分单标溶液, 流动相为 0.1% (V/V) 甲酸-5 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液: 流动相 B(乙腈) = 50% : 50%, 经质谱直接进标准溶液, 采用电喷雾正离子模式 (ESI^+) 和负离子模式 (ESI^-) 通过自动调谐的方式分别对各化合物单标溶液进行母离子、子离子扫描。试验发现相对于正离子扫描模式, 在负离子扫描模式下更容易得到稳定的母离子及子离子, 响应信号更好。

2.4 色谱柱的选择

试验中比较了分别使用 Waters BEH C_{18} 柱和 Waters T3 C_{18} 柱, 在选用甲醇-水和乙腈-水不同流动相体系对 15 种酚酸类组分的保留和分离情况。发现 Waters T3 C_{18} 对极性的酚酸类组分的分离效果更好, 具有更窄的峰型, 尤其是对于对羟基苯甲酸及 3,5-二羟基苯甲酸等化合物, 区别更为明显。窄的峰型更有利于分析中的准确定量, 因此在试验中选用 Waters T3 C_{18} 作为分离柱。

2.5 方法评价

在优化的条件下, 考察了 15 种目标化合物的线性范围、相关系数及在基质中的加标回收率情况。

结果显示, 在相应的浓度范围内, 目标化合物的标准曲线标准溶液浓度 (x , $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与对应的峰面积 (y) 呈良好线性关系, 相关系数 (r) 为 0.995 6~0.999 7。分别依据特征离子色谱峰色谱信号的 3 倍信噪比 ($S/N \geq 3$) 和 10 倍的信噪比确定方法的检出限和定量限 ($S/N \geq 10$), 方法的检出下限为 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ~5.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和定量限分别为 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ~15.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 3), 能满足定量分析的要求。

根据样品中各酚酸类组分的含量情况, 根据各化合物的线性范围, 确定在样品中合适的加标量。对未检出的组分在定量限水平参考 GB/T 27404 中要求, 按照优化的试验条件测定, 进行低、中、高水平的加标, 重复 6 次。样品加标回收试验平均回收率 76.3%~96.8%, 相对标准偏差 0.6%~7.9%, 分析方法准确度较好 (表 4)。

2.6 不同紫薯样品中活性成分含量的检测分析

收集福建产区 8 种不同品种的紫薯样品为试验材料, 按 1.3 所述样品前处理方法得样品待测溶液, 运用所建立的方法对样品待测液中的酚酸类组分含量进行检测, 进样量为 4 μL 。每个样品重复测定 3 次。在所收集的紫薯样品中共检出 5 种酚酸类组分, 分别为香草酸、咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、异绿原酸 A。紫薯样品中酚酸类组分含量为 0.102~1 698.490 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 具体含量见表 5。结果表明: 在

表 3 15 种酚酸类组分检测的方法学验证
Table 3 Methodology validation of UPLC-MS/MS

组分名称 Compound	线性范围 Line arrange/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程 Linear equation	相关系 数 r	检出限 Limits of detection/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限 Limits of quantitation/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
3,4,5-三羟基苯甲酸 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid	20~8 000	$y = 89.9x + 3\ 841.9$	0.998 4	3.2	10.2
3,5-二羟基苯甲酸 3,5-Dihydroxybenzoic acid	20~8 000	$y = 456.2x + 22\ 407.5$	0.999 2	1.8	5.0
绿原酸 Chlorogenic acid	20~8 000	$y = 311.5x + 99.8$	0.999 5	2.1	5.0
对羟基苯甲酸 <i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	10~4 000	$y = 819.2x + 1\ 232.2$	0.997 1	1.2	3.2
2,5-二羟基苯甲酸 2,5-Dihydroxybenzoic acid	10~4 000	$y = 857.4x + 805.4$	0.997 6	1.2	3.5
香草酸 Vanillic acid	10~4 000	$y = 1\ 875.0x + 9\ 070.7$	0.995 6	0.5	2.0
咖啡酸 Caffeic acid	50~20 000	$y = 80.7x + 18.2$	0.999 0	3.6	10.0
丁香酸 Syringate	50~20 000	$y = 35.2x + 1\ 100.0$	0.998 4	5.8	15.2
对香豆酸 Coumalic acid	10~4 000	$y = 1\ 452.9x + 734.0$	0.998 7	0.4	1.5
异绿原酸 A Isochlorogenic acid A	20~8 000	$y = 368.1x - 90.0$	0.999 0	2.2	6.8
芥子酸 Sinapic acid	20~8 000	$y = 340.5x + 214.8$	0.999 4	2.0	6.0
阿魏酸 Ferulic acid	20~8 000	$y = 607.7x + 28.4$	0.999 7	1.5	4.5
3-羟基肉桂酸 3-Hydroycinnamic acid	10~4 000	$y = 1\ 180.1x + 523.9$	0.998 9	0.6	2.0
2-羟基肉桂酸 2-Hydroycinnamic acid	10~4 000	$y = 1\ 211.5x + 684.7$	0.999 1	0.6	2.0
水杨酸 Salicylic acid	10~4 000	$y = 2\ 493.6x + 1\ 857.8$	0.997 6	0.3	1.0

表 4 紫薯中 15 种酚类化合物的加标回收试验 (n=6)
Table 4 Recovery rates of 15 phenols in actual samples

组分名称 Compound	本底值 Background/(mg·kg ⁻¹)	加标量 Addition/(mg·kg ⁻¹)	测量值 Measured value/(mg·kg ⁻¹)	回收率 Recovery /%	标准偏差 Standard deviation /%
3,4,5-三羟基苯甲酸 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid	ND	0.400	0.317	79.2	4.7
		0.800	0.586	73.3	1.7
		2.000	1.942	97.1	3.1
3,5-二羟基苯甲酸 3,5-Dihydroxybenzoic acid	ND	0.400	0.348	87.0	6.6
		0.800	0.706	88.2	3.1
		2.000	1.854	92.7	5.5
绿原酸 Chlorogenic acid	498.161	10.00	506.931	87.7	5.4
		20.00	513.121	74.8	4.9
		50.00	536.761	77.2	6.3
对羟基苯甲酸 <i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	ND	0.200	0.175	87.7	7.0
		0.400	0.343	85.7	3.2
		1.000	0.868	86.8	2.1
2,5-二羟基苯甲酸 2,5-Dihydroxybenzoic acid	ND	0.200	0.154	77.2	4.2
		0.400	0.324	81.1	4.3
		1.000	0.904	90.4	2.7
香草酸 Vanillic acid	9.152	1.000	1.7702	85.5	3.6
		2.000	2.6052	84.5	7.9
		5.000	5.3602	88.9	3.2
咖啡酸 Caffeic acid	ND	1.000	0.783	78.3	5.5
		2.000	1.588	79.4	4.3
		5.000	4.055	81.1	5.9
丁香酸 Syringate	1.384	1.000	0.9774	83.9	6.9
		2.000	2.0304	94.6	8.7
		5.000	4.6534	90.3	8.9
对香豆酸 Coumalic acid	1.017	0.200	1.162	72.3	7.7
		0.400	1.322	76.3	1.9
		1.000	1.791	77.4	8.5
异绿原酸A Isochlorogenic acid A	118.074	10.00	126.644	85.7	5.1
		20.00	135.334	86.3	6.2
		50.00	163.174	90.2	3.8
芥子酸 Sinapic acid	ND	0.400	0.304	76.1	5.6
		0.800	0.603	75.4	3.7
		2.000	1.772	88.6	4.8
阿魏酸 Ferulic acid	ND	0.200	0.150	74.9	5.0
		0.400	0.324	80.9	7.1
		1.000	0.913	91.3	6.2

续上表

组分名称 Compound	本底值 Background/(mg·kg ⁻¹)	加标量 Addition/(mg·kg ⁻¹)	测量值 Measured value/(mg·kg ⁻¹)	回收率 Recovery/%	标准偏差 Standard deviation/%
3-羟基肉桂酸 3-Hydroxycinnamic acid	ND	0.200	0.149	74.5	6.0
		0.400	0.325	81.3	2.0
		1.000	0.894	89.4	7.6
2-羟基肉桂酸 2-Hydroxycinnamic acid	ND	0.200	0.158	79.2	4.2
		0.400	0.351	87.8	4.3
		1.000	0.839	83.9	2.7
水杨酸 Salicylic acid	ND	0.200	0.175	87.3	4.6
		0.400	0.323	80.7	3.9
		1.000	0.968	96.8	2.2

注：ND：未检出。
Note: ND means not detected.

表 5 不同紫薯酚酸类组分含量
Table 5 Contents of phenols in purple potato samples (单位：mg·kg⁻¹, n=3)

样品 Sample	香草酸 Vanillic acid	咖啡酸 Caffeic acid	对香豆酸 Coumalic acid	绿原酸 Chlorogenic acid	异绿原酸 A Isochlorogenic acid A
福薯9号 Ganshu 9	1.241	3.293	0.137	291.439	34.099
莆紫18号 Puzi 18	1.700	9.819	0.112	1 463.459	112.602
福薯24号 Fushu 24	1.613	3.386	1.173	541.270	58.864
龙紫6号 Longzi 6	1.474	3.806	0.381	1 158.459	135.749
莆紫3号 Puzi 3	1.896	5.409	0.142	644.501	46.524
龙紫4号 Longzi 4	1.835	4.071	0.102	1 250.894	112.611
福宁紫4号 Funingzi 4	1.553	7.869	0.113	469.991	96.853
福宁紫3号 Funingzi 3	2.237	10.722	0.122	1 698.490	202.682

紫薯样品中含量最高的为绿原酸，含量范围 291.439~1 698.490 mg·kg⁻¹，绿原酸的含量范围与徐柯等^[8]报道的较为接近；其次为异绿原酸 A；含量最低的为对香豆酸。

3 讨论与结论

通过对色谱-质谱条件的优化，建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时分析紫薯中 15 种酚酸类组分检测方法。收集了福建产区 8 份不同品种的紫薯样品，运用所建立的方法进行检测。在所分析的紫薯样品中共检出 5 种酚酸类组分，含量在 0.102~1 698.490 mg·kg⁻¹，在所有的紫薯样品中，相对于其他酚酸组分，绿原酸的含量均为最高，最高含量为 1 698.490 mg·kg⁻¹，最低含量为 291.439 mg·kg⁻¹；其次为异绿原酸 A，最高含量为 202.682 mg·kg⁻¹，最低含量为 34.099 mg·kg⁻¹；对香豆酸含量为最低。因为品种的差别，各酚酸类组分的含量表现出一定的差

异，在所有的样品中，福宁紫 3 号紫薯样品中，酚酸的含量为最高。建立的方法灵敏、快速、准确，适用于紫薯中酚酸类组分的定性定量分析，可为紫薯的资源开发利用提供参考依据。

参考文献：

[1] 单珊,周惠明,朱科学. 紫薯淀粉理化性质的研究 [J]. 粮食与饲料工业, 2011 (4): 27-30.
SHAN S, ZHOU H M, ZHU K X. Study on the physicochemical properties of purple sweet potato starch [J]. Cereal & Feed Industry, 2011 (4): 27-30. (in Chinese)
[2] 高秋萍,阮红,毛童俊,等. 紫心甘薯多糖的抗氧化活性研究 [J]. 营养学报, 2011, 33 (1): 56-60.
GAO Q P, RUAN H, MAO T J, et al. Study on the antioxidant activity of polysaccharide from purple sweet potato [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2011, 33 (1): 56-60. (in Chinese)
[3] 郝艳玲,刘增,牟婷婷,等. 乌洋芋与紫薯营养成分比较 [J]. 浙江农业学报, 2014, 26 (5): 1336-1340.

- HAO Y L, LIU Z, MU T T, et al. Comparison of nutrient composition between purple potato and purple sweet potato. [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2014, 26 (5) : 1336–1340. (in Chinese)
- [4] 黄洁, 甘学德, 许瑞丽, 等. 21 份紫肉甘薯种质资源的营养品质及其产量评价 [J]. *福建农业学报*, 2011, 26 (2) : 215–222.
- HUANG J, GAN X D, XU R L, et al. Nutrition and Yield of Purple Sweetpotato from Twenty-one Germplasm Source [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2011, 26 (2) : 215–222. (in Chinese)
- [5] 蔡湛, 兰余, 赵淑娟, 等. 紫薯的抗氧化及活性成分研究 [J]. *粮食与油脂*, 2015, 28 (1) : 43–48.
- CAI Z, LAN Y, ZHAO S J, et al. Study on composition analysis and antioxidant activity of purple sweet potato [J]. *Cereals & Oils*, 2015, 28 (1) : 43–48. (in Chinese)
- [6] 郭孝萱, 柳嘉, 陆雪娇, 等. 紫薯发酵前后总酚、总黄酮、花色苷、抗氧化性和抗癌作用比较 [J]. *中国食品学报*, 2017, 17 (3) : 289–295.
- GUO X X, LIU J, LU X J, et al. Comparing of Ethanol Extracts from Three Fungi Fermented Purple-fleshed Potatoes on Total Phenolic Content, Flavonoids, Anthocyanins, Antioxidant Activities and Cytotoxicity on HepG2 Cells [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17 (3) : 289–295. (in Chinese)
- [7] 孙海燕. 紫薯多酚类物质的提取及抗氧化研究 [J]. *食品研究与开发*, 2015, 36 (23) : 21–24.
- SUN H Y. Study on Extraction and Antioxidant Activities of Polyphenols from Purple Sweet potato [J]. *Food Research and Development*, 2015, 36 (23) : 21–24. (in Chinese)
- [8] 徐柯, 曾凡坤, 袁美, 等. 红薯叶、紫薯块根及不同时期紫薯叶中主要活性成分含量比较 [J]. *食品与机械*, 2018, 34 (6) : 30–34.
- XU K, ZENG F K, YUAN M, et al. Comparison of the content of main active components in sweet potato leaves; purple potato tuber and purple potato leaves of different development stages [J]. *Food and Machinery*, 2018, 34 (6) : 30–34. (in Chinese)
- [9] 傅玉凡, 陈敏, 叶小利, 等. 紫肉甘薯花色苷含量的变化规律及其与主要经济性状的相关分析 [J]. *中国农业科学*, 2007, 40 (10) : 2185–2192.
- FU Y F, CHEN M, YE X L, et al. Variation Laws of Anthocyanin Content of Roots and Their Relationships with Major Economic Traits in Purple-Fleshed Sweet potato [*Ipomoea Batatas* (L.) Lam] [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40 (10) : 2185–2192. (in Chinese)
- [10] 江连洲, 王晰锐, 张超, 等. HPLC-MS法鉴定不同品种紫甘薯中花色苷组成 [J]. *中国食品学报*, 2011, 11 (5) : 176–181.
- WANG L Z, WANG X R, ZHANG C, et al. Identification of Anthocyanin in Different Varieties of Purple Sweet Potatoes by HPLC-MS [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2011, 11 (5) : 176–181. (in Chinese)
- [11] 高玥, 李新生, 韩豪, 等. UPLC-MS/MS定性测定紫薯花青苷方法研究 [J]. *食品工业科技*, 2013, 34 (3) : 317–320.
- GAO Y, LI X S, HAN H, et al. Qualitative approach determination of anthocyanin in purple sweet potatoes by UPLC-MS/MS [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34 (3) : 317–320. (in Chinese)
- Chinese)
- [12] OKI T, MASUDA M, FURUTA S, et al. Involvement of anthocyanins and other phenolic compounds in radical-scavenging activity of purple fleshed sweet potato cultivars [J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67 (5) : 1752–1756.
- [13] KANO M, TAKAYANAGI T, HARADA K, et al. Antioxidative activity of anthocyanins from purple sweet potato, *Ipomoea batatas* cultivar Ayamurasaki [J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2005, 69 (5) : 979–988.
- [14] LEE Y K, LEE W S, KIM G S, et al. Anthocyanins are novel AMPK α stimulators that suppress tumor growth by inhibiting mTOR phosphorylation [J]. *Oncology Reports*, 2010, 24 (6) : 1471–1477.
- [15] YOSHIMOTO M, YAMAKA O, SUDA I. Physiological function of purple colored flesh sweet potato [J]. *Food Processing*, 1998, 33 (8) : 15–17.
- [16] 王莽薇, 谢媛媛, 王义明, 等. 银杏叶中银杏酚酸类成分含量测定方法研究 [J]. *中国药理学杂志*, 2015, 50 (2) : 167–173.
- WANG Q W, XIE Y Y, WANG Y, et al. Simultaneous Determination of Five ginkgolic Acids in Ginkgo Folium by HPLC [J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2015, 50 (2) : 167–173. (in Chinese)
- [17] 谢越, 俞浩, 汪建飞, 等. 高效液相色谱法同时测定滁菊样品中的 9 种酚酸 [J]. *分析化学*, 2013, 41 (3) : 383–388.
- XIE Y, YU H, WANG J F, et al. Simultaneous Determination of Nine Phenolic Acids in *Dendranthema Morifolium*(Ramat) Tzvel.cv. Chuju Samples by High Performance Liquid Chromatography [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41 (3) : 383–388. (in Chinese)
- [18] 孙崇臻, 王超, 蔡子哲, 等. 高效液相色谱测定蜂蜜中的脱落酸、黄酮和酚酸 [J]. *食品科学*, 2013, 34 (10) : 281–285.
- SUN C Z, WANG C, CAI Z Z, et al. Determination of Flavonoids, Phenolic Acids and Absciscic Acid in Honeys of Different Floral Origins by HPLC [J]. *Food Science*, 2013, 34 (10) : 281–285. (in Chinese)
- [19] 洪燕, 韩燕全, 夏伦祝, 等. 超高效液相色谱法同时测定不同产地苍耳子 9 种酚酸类成分的含量 [J]. *中国药理学杂志*, 2013, 48 (13) : 1109–1112.
- HONG Y, HAN Y Q, XIA L Z, et al. Simultaneous Determination of Nine Phenolic Acid Components in *Xanthii Fructus* [J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2013, 48 (13) : 1109–1112. (in Chinese)
- [20] 张娜, 王国祥, Abacar Jose Daniel, et al. 超高效液相色谱法分析稻米酚酸化合物组分及其含量 [J]. *中国农业科学*, 2015, 48 (9) : 1718–1726.
- ZHANG N, WANG G X, DANIEL A J, et al. , Determination of Phenolic Acids in Rice by Ultra-High Performance Liquid Chromatography [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48 (9) : 1718–1726. (in Chinese)
- [21] REGNAULT-ROGER C, HADIDANE R, BIARD J F, et al. High performance liquid and thin-layer chromatographic determination of phenolic acids in palm (*Phoenix dactilifera*) products [J]. *Food Chemistry*, 1987, 25 (1) : 61–71.
- [22] LEE J, CHAN B L S, MITCHELL A E. Identification/quantification

- of free and bound phenolic acids in peel and pulp of apples(*Malus domestica*) using high resolution mass spectrometry (HRMS) [J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 301–310.
- [23] HUANG Y, SUN H Y, QIN X L, et al. A UPLC-MS/MS method for simultaneous determination of free and total forms of a phenolic acid and two flavonoids in rat plasma and its application to comparative pharmacokinetic studies of polygonum capitatum extract in rats [J]. *Molecules*, 2017, 22 (3) : 353–365.
- [24] SZCWCZYK K, OLCCH M. Optimization of extraction method for LC-MS based determination of phenolic acid profiles in different impatiens, species [J]. *Phytochemistry Letters*, 2017, 20 (6) : 322–330.

(责任编辑: 翁志辉)