

超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱结合 Progenesis QI 鉴别葛根粉掺假

王彬, 朱晓玲*, 刘艳, 张伊动, 汪薇, 陈冉, 黎星

(湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 国家市场监管重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 湖北武汉 430075)

摘要: 为了对葛根粉进行掺假鉴别, 构建葛根粉及其常见掺假物(木薯淀粉、玉米淀粉)的高分辨质谱数据库, 找出3个品种淀粉制品的特征化合物。样品经甲醇-水(7:3, *V/V*)超声提取后, 使用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱采集数据。根据 Progenesis QI 软件对质谱数据进行多维度分析, 筛选出葛根粉与掺假物间的差异代谢物。结合精准分子量、碎片离子信息, 并匹配在线数据库与文献数据, 对差异性化合物进行鉴定。主成分分析结果表明葛根粉与木薯淀粉、玉米淀粉明显分离, 通过 Progenesis QI 软件分析, 筛选并鉴定出10个特征差异成分, 其中葛根素、3'-甲氧基葛根素等6种成分是葛根粉特征成分; 表儿茶素、东莨菪内酯是木薯淀粉的特征成分; 阿魏酸、吲哚-3-乙酸是玉米淀粉的特征成分。该研究成功建立了基于高分辨质谱和代谢组学的鉴别方法, 筛选并鉴定了区分葛根粉及其掺假物的关键特征化合物, 为葛根粉中木薯淀粉和玉米淀粉掺假的快速、高通量、高准确度检测提供了可靠的技术方案与理论基础。

关键词: 超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱; 葛根粉; 特征成分; 鉴别; 掺假

文章编号: 1673-9078(2026)7-263-271

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.7.0662

Identification of Kudzu Starch Adulteration Based on Ultra-performance Liquid Chromatography Coupled with Quadrupole Time-of-flight Mass Spectrometry and Progenesis QI

WANG Bin, ZHU Xiaoling*, LIU Yan, ZHANG Yidong, WANG Wei, CHEN Ran, LI Xing

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Key Laboratory of (Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food) for State Market Regulation, Wuhan 430075, China)

Abstract: A high-resolution mass spectrometry database was established for kudzu powder and its common adulterants (cassava and corn starches) to detect adulteration in kudzu powder products, with characteristic compounds identified for the three starch products. The samples were ultrasonically extracted with methanol-water (7:3, *V/V*) and analyzed by ultra-performance

引文格式:

王彬,朱晓玲,刘艳,等.超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱结合Progenesis QI鉴别葛根粉掺假[J].现代食品科技, 2026,42(7):263-271.

WANG Bin, ZHU Xiaoling, LIU Yan, et al. Identification of kudzu starch adulteration based on ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry and Progenesis QI [J]. Modern Food Science and Technology, 2026, 42(7): 263-271.

收稿日期: 2025-05-13; 修回日期: 2025-07-15; 接受日期: 2025-07-20

基金项目: 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK086); 国家重点研发计划项目(2023YFF1104700)

作者简介: 王彬(1990-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: 243450120@qq.com

通讯作者: 朱晓玲(1987-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: 342960150@qq.com

liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. The mass spectrometry data were subjected to multidimensional analysis using the Progenesis QI software to screen for differential metabolites between kudzu starch and its adulterants. The differential compounds were identified by integrating accurate molecular weights, fragment ion information, and matches with both online databases and the literature. Principal component analysis (PCA) demonstrated clear separation among kudzu, cassava, and corn starches. Ten characteristic differential components were screened and identified through the Progenesis QI software, including six components (e.g., puerarin, 3'-methoxypuerarin) specific to kudzu starch, with epicatechin and scopoletin serving as markers for cassava starch, and ferulic acid and indole-3-acetic acid as markers for corn starch. An identification method based on high-resolution mass spectrometry and metabolomics was successfully established in this study, in which key characteristic compounds distinguishing kudzu powder from its adulterants were screened and identified. These findings provide a reliable technical solution and theoretical foundation for the rapid, high-throughput, and high-accuracy detection of cassava starch and corn starch adulteration in kudzu powder.

Key words: ultra-performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry; kudzu starch; characteristic components; identification; adulteration

葛根作为药食同源的代表性产品，具有独特的保健功效，如解热、抗炎、抗抗氧化、降血压、降血脂、降血糖、保护肝等^[1-6]，享有“北有人参、南有葛根”的美誉，备受消费者青睐。由于葛根的药用和营养价值，市场上的葛根粉品种非常繁多让人眼花缭乱，其中不乏有以次充好、假冒伪劣的情况。葛根一般每公斤在 100 元以上，而木薯淀粉的价格为每斤不到 2 元，玉米淀粉价格每斤约 2 元^[7]，葛根粉比其他淀粉的价格要高很多，于是就有不良商家为了获取更高的利润，在葛根粉中掺入木薯、玉米等淀粉，以次充好，降低成本，导致产品功效丧失并可能引发健康风险，损害了消费者利益^[8-10]。

葛根中淀粉含量较高，因此加工成淀粉类产品比较常见，如葛粉、葛制食品等。葛根粉的外形如木薯粉、玉米粉等其他淀粉，磨细以后难以与其他淀粉产品分辨。目前对葛根粉掺假研究鉴别方法主要有光学显微镜法^[11]、黏度分析法^[12]、实时荧光 PCR 技术 (Real-time Fluorescence PCR, RT-PCR)^[8,13]、太赫兹时域光谱法^[14]、傅里叶变换红外光谱^[15]。这些传统检测方法如淀粉颗粒镜检、PCR 检测虽能识别掺假，但存在操作繁琐、灵敏度低、无法实现多组分同步分析等局限性。太赫兹时域光谱法和傅里叶变换红外光谱鉴定需要采用化学计量学方法来构建光谱吸收系数的分析模型，这些数据模型需要实验室反复校准，数据处理复杂、计算资源与时间成本高。因此，开发一种高效、精准的葛根粉掺假鉴别技术具有迫切需求。

我国政府高度重视食品造假和真实性问题，食品安全法明确禁止生产掺假的食物，以保障公众的食品安全和健康^[16]。近些年，液相色谱-高分辨质谱法通过高灵敏度、多组分同步分析及结构解析能力，成为

食品掺假检测的新兴热点核心技术^[17-20]。Progenesis QI 是一款组学数据分析软件，采用直观的导向性工作流程，快速筛选显著变化的代谢物，并基于精确质量数、保留时间、碎片离子匹配数据库，广泛应用于生物医学、环境科学、食品分析等领域。超高效液相色谱-高分辨质谱法结合 Progenesis QI 技术，可以高通量快速识别掺假物中的特征成分，提高效率和准确性。

因此本研究采用超高效液相色谱-四级杆飞行时间质谱 (Ultra-Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry, UPLC-Q-ToF) 对葛根粉、木薯淀粉、玉米淀粉进行高通量数据采集，通过 Progenesis QI 软件的多维分析方法快速筛选出葛根粉和掺假物的特征成分，建立葛根粉及掺假物的特征组分高分辨质谱数据库，用实际样品盲测验证差异性标志物作为掺假鉴别的可靠性。应用高分辨质谱技术赋能监管，为市场监管和葛根粉相关企业质量控制提供技术支撑，推动葛根产业规范化发展。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

葛根粉、玉米淀粉、木薯淀粉均来源于市售。甲酸 (分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；乙腈、甲醇 (色谱纯)，德国默克公司；实验用水均为超纯水，Milli-Q 纯水系统。3'-甲氧基葛根素、3'-羟基葛根素、葛根素、葛根素-6"-O-木糖苷、芒柄花黄素、葛根素芹菜糖苷、表儿茶素、东莨菪内酯、阿魏酸、吡啶-3-乙酸标准品，天津阿尔塔科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Zeno TOFTM 7600 型高分辨质谱 (配备 SCIEX

OS 工作 站、LibraryView 数 据 库 软 件），美国 AB SCIEX 公 司；岛津 Nexera 型 高 效 液 相 色 谱 仪，日本岛津公司；ACQUITY UPLC BEH C18 色 谱 柱（2.1 mm×100 mm，1.7 μm），美国赛默飞世尔科技公司；ME403 分 析 天 平（精 度 0.001 g），梅特勒－托利多仪器（上海）有限公司；Talboys 数 显 型 多 管 式 旋 涡 混 合 器，上海安谱实验科技股份有限公司；P300H 超 声 仪，德国艾 尔 玛 公 司；CLT55 常 温 离 心 机，湖南湘仪实验室仪器 开 发 有 限 公 司；Milli-Q 超 纯 水 仪，法国密理博公司；0.22 μm 微孔尼龙滤膜，天津博纳艾杰尔有限公司。

1.3 液相色谱-质谱条件

1.3.1 色谱条件

色 谱 柱：ACQUITY UPLC BEH C18（2.1 mm×100 mm，1.7 μm）；柱温：40 ℃；进样量：5 μL；流 量：0.3 mL·min⁻¹；流动相 A 为 0.1%（V/V）甲酸水 溶 液，流 动 相 B 为 乙 腈，梯 度 洗 脱；洗 脱 程 序 见 表 1。

表 1 流动相梯度程序
Table 1 Mobile phase gradient program

时间 t/min	流速 v/(mL·min ⁻¹)	流动相 A/%	流动相 B/%
0	0.30	95	5
1.00	0.30	95	5
3.00	0.30	65	35
15.00	0.30	5	95
18.00	0.30	5	95
18.10	0.30	95	5
20.00	0.30	95	5

1.3.2 质谱条件

电喷雾离子源，质谱扫描方式：正离子扫描方式。采集模式：信息依赖性扫描（Information Dependent Acquisition, IDA），开启动态背景扣除功能。源气参数：电喷雾电压 5 500 V；气帘气 241 kPa；雾化气 379 kPa；加 热 气 379 kPa；碰撞气 48 kPa；加 热 气 温 度 550 ℃。一 级 质 谱 条 件：质量采集范围 100~1 200 u；去簇电压 80 V；碰撞能量 10 V。二 级 质 谱 条 件：质量采集范围 50~1 000 u，去簇电压 80 V；碰撞能量为（35±15）V；开 启 Zeno Trap 富 集 功 能。采 集 过 程 中 使 用 校 正 液（AB SCIEX ESI 正离子调谐液 X500B），通过实时校准锁定 质量精度（质量偏差<2 ppm）。

1.3.3 TOF/MS高分辨质谱库筛查条件

鉴 别 参 数 设 定 如 下：提取离子流响应强度阈 值>1 000 和信噪比（S/N）>10；母离子及二级碎片 离 子 的 质 量 误 差 限 值 设 为 ±10 ppm，保留时间相对偏 差≤2.5%。数据库综合评分体系的权重分配如下：母

离子质量精度（30%）、保留时间偏移（30%）及谱库 匹 配 度（40%）。

1.4 样品制备及前处理

称 取 1.00 g 试 样 于 15 mL 刻 度 离 心 管 中，加 入 8 mL 甲 醇－水（7:3，V/V）涡 旋 振 荡 20 min，超 声 20 min，用 甲 醇－水（7:3，V/V）定 容 至 10 mL 刻 度 线，于 10 000 r·min⁻¹ 离 心 5 min，取 上 清 液，经 0.22 μm 有 机 滤 膜 过 滤 后 上 机 测 定。

1.5 数据处理

将 分 析 样 品 采 集 到 的 全 扫 描 一 级 质 谱 数 据 导 入 Progenesis QI 进 行 数 据 分 析，自 动 识 别 和 综 合 比 较 样 品 间 色 谱 和 质 谱 信 息 的 差 异，通 过 Progenesis QI 软 件 对 采 集 的 数 据 进 行 分 析，包 括 峰 对 齐、峰 提 取、去 卷 积 化、归 一 化、多 元 统 计 分 析 等 过 程。本 研 究 通 过 主 成 分 分 析（Principal Components Analysis, PCA）、正 交 偏 最 小 二 乘 法 判 别 分 析（Orthogonal Partial Least Squares Discriminant, OPLS-DA）、S-plot 图、变 量 重 要 性 投 影（Variable Important for the Projection, VIP）等 化 学 计 量 学 方 法 寻 找 葛 根 粉、木 薯 淀 粉、玉 米 淀 粉 之 间 的 差 异 性 化 合 物，即 三 种 粉 类 食 品 的 潜 在 分 类 标 志 物。通 过 在 线 化 合 物 数 据 库 检 索 匹 配 所 有 化 合 物，给 出 样 品 化 合 物 元 素 组 成 和 结 构 预 测 信 息，鉴 定 数 据 库 为 Chem Spider 在 线 数 据 库。

2 结果与讨论

2.1 真实葛根粉及掺假物样本的选择

由于市面上购买的葛根粉质量参差不一，掺假、 伪 造 情 况 严 重，为 构 建 高 可 信 度 的 物 种 特 异 性 成 分 数 据 库，本 研 究 采 用 多 组 学 整 合 策 略：首 先 对 葛 根 样 本 进 行 实 时 荧 光 PCR 验 证，基 于 葛 根 及 掺 假 物 特 异 性 基 因 片 段 设 计 引 物 与 探 针，通 过 扩 增 曲 线 阈 值 确 认 样 本 未 掺 杂 木 薯、玉 米、豌 豆、马 铃 薯、甘 薯 等 淀 粉。此 部 分 工 作 为 前 期 研 究 工 作，已 发 表 在 期 刊 上^[8]。对 木 薯 淀 粉 和 玉 米 淀 粉 样 本，同 步 采 用 木 薯 特 异 性 引 物 和 玉 米 特 异 性 引 物 进 行 PCR 验 证（方 法 同 前），确 保 无 葛 根 及 其 他 谷 物（如 小 麦、大 米）污 染。随 后 对 验 证 后 的 纯 葛 根 粉、纯 木 薯 淀 粉 及 纯 玉 米 淀 粉 样 本 进 行 超 高 效 液 相 色 谱－四 极 杆 飞 行 时 间 质 谱 分 析，该 验 证 流 程 可 有 效 避 免 因 基 质 混 杂 导 致 的 假 阳 性 结 果，确 保 后 续 掺 假 筛 查 模 型 的 准 确 性。

通 过 实 时 荧 光 PCR 方 法，最 终 选 择 了 10 种 葛 根 粉 样 本，6 种 木 薯 淀 粉，8 种 玉 米 淀 粉，样 品 详 细 信 息 见 表 2。

表 2 样品信息
Table 2 The information of Samples

样品序号	品牌名称	生产批号	配料表
葛根 -1	几多好根粉	20200421	葛根
葛根 -2	葛粉	20230302	食用葛根粉
葛根 -3	二月风葛粉	20230101	葛根
葛根 -4	康珍葛根粉	20200502	葛根粉
葛根	葛根 -5	汾清河葛粉	食用葛根粉
	葛根 -6	野生葛根粉	野生葛根粉
	葛根 -7	野山珍野葛根粉	野葛根粉
	葛根 -8	二月风有机葛粉	有机葛粉
	葛根 -9	天堂牌纯葛粉	纯葛粉
	葛根 -10	青源堂野生葛粉	葛根
木薯	木薯 -1	木薯淀粉	食用木薯淀粉
	木薯 -2	泰国木薯淀粉	木薯淀粉
	木薯 -3	木薯淀粉	木薯、水
	木薯 -4	木薯淀粉	食用木薯淀粉
	木薯 -5	木薯淀粉	木薯、水
	木薯 -6	食用木薯淀粉	食用木薯淀粉
玉米	玉米 -1	玉米淀粉	玉米淀粉
	玉米 -2	食用玉米淀粉	玉米淀粉
	玉米 -3	食用玉米淀粉	玉米淀粉
	玉米 -4	玉米淀粉	玉米、水
	玉米 -5	玉米淀粉	玉米淀粉
	玉米 -6	玉米淀粉	食用玉米淀粉
	玉米 -7	生粉（玉米淀粉）	食用玉米淀粉
	玉米 -8	生粉（食用玉米淀粉）	玉米淀粉

2.2 葛根粉及掺假物UPLC-Q-ToF分析

参考文献^[21]，在样品前处理过程中使用甲醇 - 水（7:3，*V/V*）作为提取溶剂，甲醇可高效提取中等极性代谢物，同时抑制多糖过度溶解，减少提取液粘度升高导致的质谱离子抑制效应；30% 水相可促进淀粉颗粒溶胀，增强亲水性代谢物的溶出能力。提取后的上清液，经有机滤膜过滤后供 UPLC-Q-ToF 测定。

实验设计阶段对正、负离子模式进行了考察。在负离子模式下，木薯淀粉和玉米淀粉的信号响应普遍较弱，检测到的特征峰数量显著少于正离子模式，导致可供分析的质谱数据较为有限。相比之下，在正离子模式下，木薯淀粉和玉米淀粉均呈现出更丰富的特征峰信息，更有利于后续的数据分析与鉴别。此外，参考相关文献^[22,23]，葛根粉中关键特征成分的质谱研究也主要采用正离子模式进行。因此，本研究最终选择采用正离子模式进行数据采集和分析。

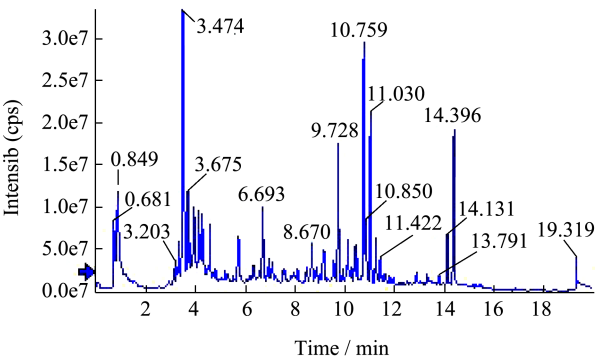


图 1 葛根粉正模式下的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of kudzu starch in positive ion modes

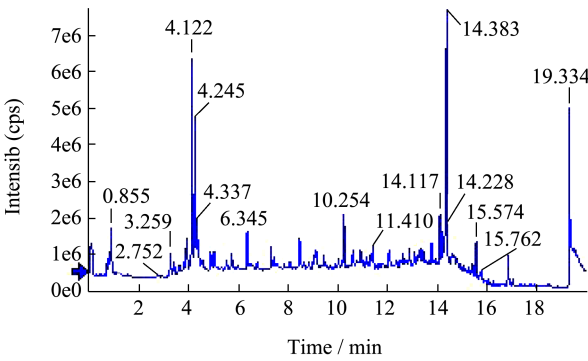


图 2 木薯淀粉正模式下的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatograms of cassava starch in positive ion modes

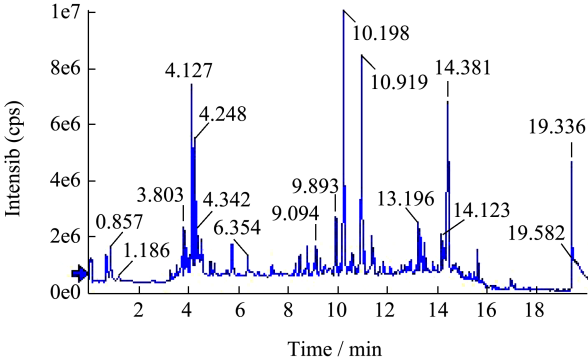


图 3 玉米淀粉正模式下的总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatograms of corn starch in positive ion modes

在正离子全扫描模式下采集葛根粉、木薯淀粉、玉米淀粉样品的质谱信息，图 1~3 分别为葛根粉、木薯淀粉和玉米淀粉全扫描一级质谱图。从图中可以看出，与木薯淀粉和玉米淀粉相比，葛根粉在 3.47 min 保留时间处显示出显著的特征峰，其母离子 *m/z* 为 417.118 0、549.160 3 和 447.128 6，通过查阅文献，发现 *m/z* 为 417.118 0 特征离子化合物为葛根素，549.160 3 特

征离子化合物为葛根素芹菜糖苷, 447.128 6 特征离子化合物为 3'-甲氧基葛根素, 这三种化合物是葛根的主要特征成分。在 9.728、10.759 和 11.030 min 保留时间处的色谱峰, 根据葛根化学成分裂解规律及文献报道, 可能对应葛根三萜皂苷元的脱水衍生物。此外, 从指纹图谱肉眼可见, 与葛根粉相比, 木薯淀粉和玉米淀粉在 4.1 min 出现明显的峰形, 为接下来 Progenesis QI 软件分析差异性代谢物奠定了基础。

2.3 葛根粉及掺假物主成分分析

通过 Progenesis QI 软件分析葛根粉、木薯淀粉、玉米淀粉样品 UPLC-Q-ToF 质谱信息, 将样品进行数据对齐、峰提取并按类别进行分组, 得到 PCA 得分散点图, 从整体上观察各组样品的分离情况, 直观地显示不同样品之间的整体差异。结果显示如图 4, 在正模式下, 葛根粉与木薯淀粉、玉米淀粉存在明显分离, 同一组的点相对聚拢并区别远离于其他组的点, 呈现各自聚类、彼此远离的现象。PCA 结果表明由于主成分的明显差异, 可快速识别出葛根粉及掺假物。

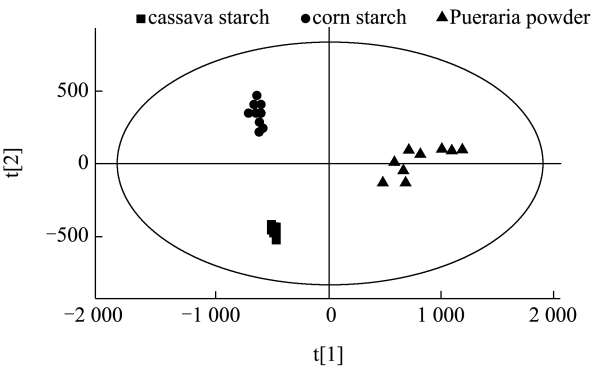


图 4 葛根粉、木薯淀粉和玉米淀粉 UPLC-Q-ToF 化合物 PCA 图
Fig.4 UPLC-Q-ToF related compound PCA diagrams of kudzu starch, cassava starch and corn starch

2.4 葛根粉及掺假物差异性成分鉴定

利用 Progenesis QI 软件进行峰多元统计分析 (OPLS-DA、S-plot、Loadings 图和 VIP 图) 和代谢物鉴定。图 5 展示了特征小分子经标准化归一处理后的相对丰度分布特征, 散点图示中红色标记对应不同样本观测值, 其纵向位置直观反映质谱响应强度水平。通过数据可视化可观测到: 目标化合物在组内样本中呈现动态震荡模式 (波动幅度超过黑色基准线标示的统计学阈值), 而在组间对比时则维持稳态基线 (持续低于相同阈值)。该特征小分子符合生物标志物筛选标准中组别特异性表达的典型特征, 提示其作为组内特

异性标志物候选分子的潜在价值。图 6 为 Loadings 图, 图中距离原点越远的点, 表明该变量对主成分的贡献越大, 是组间差异的主要驱动因子。采用 OPLS-DA 数据模型, 解析葛根粉与淀粉类样品的代谢组差异, 通过正交分解消除与分类无关的变异后, 得出 S-plot 图和 VIP 图。在 S-plot (如图 7 所示) 中, 其作用机制与 Loadings 图相似。图中每个点代表一个变量, 距离原点越远的变量组间差异显著性越强、数据可靠性越优。VIP 图如图 8, VIP 图 (重要变量性图) 是一种用于识别关键特征的统计工具, 在分析中若某变量的 VIP 评分超过 1, 则其通常被视作具有显著统计价值的预测因子。根据标准归一化丰度分布、S-plot 图、变量权重值 (VIP) 值 >1 和 *t* 检验 *P* 值 (*P* < 0.05) 筛选差异成分, 对葛根粉与木薯淀粉、玉米淀粉差异成分筛选识别, 锁定同时满足高贡献和高差异的特征标志物。再根据母离子的精确质量数、母离子同位素组成和二级质谱信息确定元素组成。葛根粉与木薯淀粉、玉米淀粉差异成分鉴定结果见表 3, 从表 3 结果可以看出, 3'-甲氧基葛根素、3'-羟基葛根素、葛根素、葛根素-6''-O-木糖苷、芒柄花黄素、葛根素芹菜糖苷为葛根粉的特征成分, 在葛根粉中都能同时检出, 通过这 6 种成分可以判断淀粉制品中是否含有葛根。表儿茶素、东莨菪内酯只在木薯中检出, 在葛根粉和玉米淀粉都未检出, 通过表儿茶素、东莨菪内酯 2 种差异成分可以有效识别葛根粉中掺假木薯。阿魏酸、吲哚-3-乙酸只在玉米淀粉中检出, 在葛根粉和木薯淀粉都未检出, 通过阿魏酸、吲哚-3-乙酸 2 种差异成分可以有效识别葛根粉中掺假玉米。

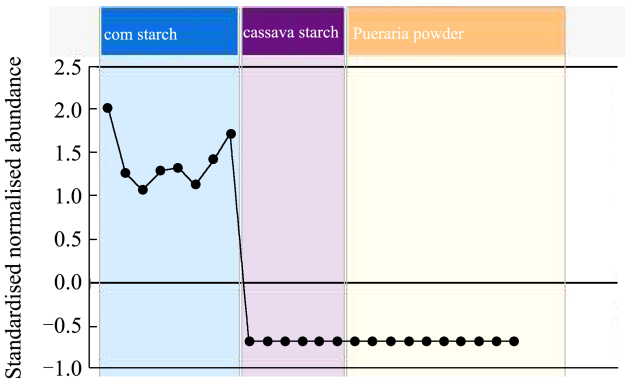


图 5 葛根粉、木薯淀粉和玉米淀粉中特征小分子归一化
质谱丰度分布

Fig.5 The standardised nomalized abundance profiles of characteristic compounds of kudzu starch, cassava starch and corn starch

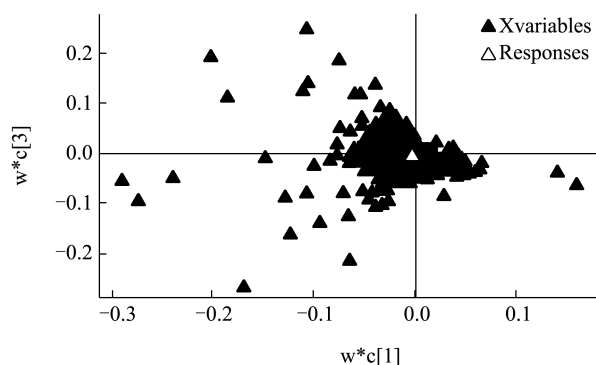


图6 葛根粉和玉米淀粉的载荷图

Fig.6 Loadings plot of kudzu starch and corn starch

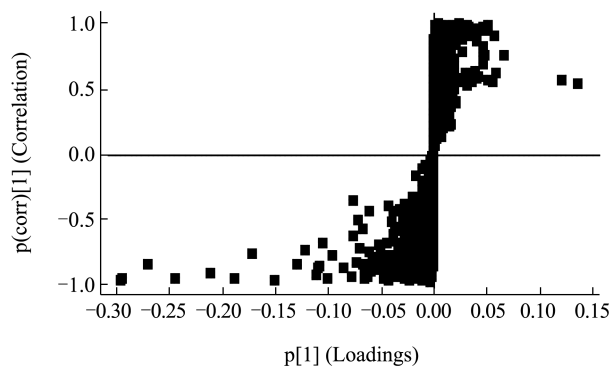


图7 葛根粉和木薯淀粉、玉米淀粉的 S-Plot 图

Fig.7 S-Plot of kudzu starch and cassava starch, corn starch

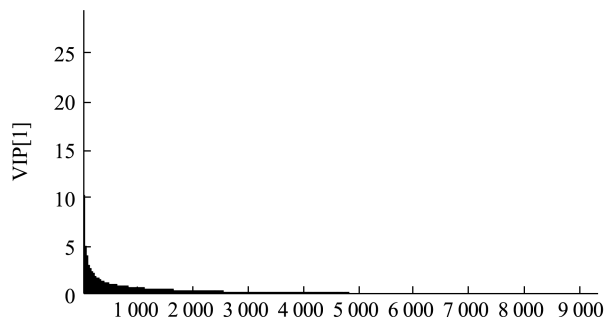


图8 葛根粉的 VIP 图

Fig.8 VIP plot of kudzu starch

2.5 葛根粉及掺假物的特征组分高分辨质谱数据库的建立

采用 UPLC-Q-TOF 对葛根素、木薯淀粉、玉米淀粉的特征成分的标准品建立一级精确质量数据库,并将采集到的二级碎片离子图谱导入到 Library View 数据库软件中,由此建立葛根粉及掺假物的保留时间、质荷比、二级碎片等参数的标准化数据库,具体信息见表 4。

通过查阅文献,葛根的特征成分之前已有文献报道过,而木薯淀粉和玉米淀粉的特征成分,未有相关文献报道。本研究中筛选出的葛根特征离子与贾玮等^[22]研究结果一致,这些特征成分可用于葛根产品中功效成分的非定向筛查。表儿茶素是一种天然植物黄酮醇化合物,广泛存在于植物中。木薯作为富含多酚的作物,部分研究^[24]已检测到其含有表儿茶素。陈晓明等^[25]通过气相色谱-质谱分析木薯皮提取物,检测到东茛菪内酯(匹配度>90%),推测可能为木薯次级代谢产物。阿魏酸是玉米中重要的酚酸类化合物^[26],有很高的药用价值,具有抗氧化、抗炎和抗菌等功能^[27,28]。吲哚-3-乙酸是植物内源生长素,玉米作为高等植物,其根系和叶片中可合成吲哚-3-乙酸^[29]。

2.6 灵敏度检测结果

将木薯淀粉按质量分数梯度(0.5%、1.0%、2.0%、5.0%、10.0%)掺入葛根粉,经 1.4 节方法前处理后上机分析。结果显示:掺假比例 $\geq 1.0\%$ 时,表儿茶素与东茛菪内酯特征峰稳定出现($S/N>10$),其二级碎片离子与标准谱库匹配得分 $>99\%$,表明木薯成分最低检出限为 1.0%;同法检测玉米淀粉掺假样品,玉米成分最低检出限为 2.0%(阿魏酸与吲哚-3-乙酸同步检出,匹配得分 $>99\%$)。

2.7 实际样品盲测验证差异性标志物

将采集样品的高分辨离子数据导入至 SCIEX OS 软件 Analytis 模块中,与建立的葛根粉及掺假物的二级碎片离子谱库进行比对,所测样品特征成分二级碎片离子镜像比对结果如图 9、10 所示(图中上半部分为样品的碎片离子图,下半部分为标准品的碎片离子图),匹配得分均大于 99%。结果显示:在 20 份盲测样本中,有 1 份样品为伪造葛根粉(未测出 3'-甲氧基葛根素、3'-羟基葛根素等 6 种葛根特征成分);10 份被判定为木薯淀粉掺假(检测出含有表儿茶素和东茛菪内酯的特征峰),其碎片离子镜像图如图 9 所示;6 份被判定为玉米淀粉掺假(检测出含有阿魏酸、吲哚-3-乙酸特征峰),其碎片离子镜像图如图 10 所示。此结果与实时荧光 PCR 检测的基因扩增结果完全一致。该验证表明,表儿茶素和东茛菪内酯作为掺假木薯的鉴别标志物,阿魏酸和吲哚-3-乙酸作为掺假玉米的鉴别标志物,具有高特异性与可靠性,可纳入葛根掺假检测的多组学标志物数据库。

表 3 样品中特征成分的测定结果

Table 3 Determination results of characteristic components in samples										
样品序号	3'-甲氧基葛根素	3'-羟基葛根素	葛根素	葛根素-6''-O-木糖苷	芒柄花黄素	葛根素芹菜糖苷	表儿茶素	东茛菪内酯	阿魏酸	吲哚-3-乙酸
葛根	葛根-1	+	+	+	+	+				
	葛根-2	+	+	+	+	+				
	葛根-3	+	+	+	+	+				
	葛根-4	+	+	+	+	+				
	葛根-5	+	+	+	+	+				
	葛根-6	+	+	+	+	+				
	葛根-7	+	+	+	+	+				
	葛根-8	+	+	+	+	+				
	葛根-9	+	+	+	+	+				
	葛根-10	+	+	+	+	+				
木薯	木薯-1						+	+		
	木薯-2						+	+		
	木薯-3						+	+		
	木薯-4						+	+		
	木薯-5						+	+		
	木薯-6						+	+		
玉米	玉米-1								+	+
	玉米-2								+	+
	玉米-3								+	+
	玉米-4								+	+
	玉米-5								+	+
	玉米-6								+	+
	玉米-7								+	+
	玉米-8								+	+

注：“+” 为检出。

表 4 10种特征成分的质谱信息

Table 4 Mass spectrum information of 10 characteristic components							
No.	化合物	CAS	分子式	保留时间/min	母离子 (m/z)	子离子 1(m/z)	子离子 2(m/z)
1	3'-甲氧基葛根素	117047-07-1	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₀	3.533	447.128 6	327.085 4	411.106 7
2	3'-羟基葛根素	117060-54-5	C ₂₁ H ₂₀ O ₁₀	3.770	433.112 9	313.070 7	283.060 0
3	葛根素	3681-99-0	C ₂₁ H ₂₀ O ₈	3.468	417.118 0	297.075 3	267.064 7
4	葛根素-6''-O-木糖苷	114240-18-5	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₃	3.451	549.160 3	417.117 9	297.075 8
5	芒柄花黄素	485-72-3	C ₁₆ H ₁₂ O ₄	6.004	269.080 8	254.057 2	226.062 8
6	葛根素芹菜糖苷	103654-50-8	C ₂₆ H ₂₈ O ₁₃	3.443	549.160 3	417.116 9	399.106 6
7	表儿茶素	490-46-0	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	3.351	291.086 3	139.038 8	123.044 5
8	东茛菪内酯	92-61-5	C ₁₀ H ₈ O ₄	4.077	193.049 5	133.028 6	178.026 3
9	阿魏酸	1135-24-6	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	4.075	195.065 2	145.028 7	117.033 7
10	吲哚-3-乙酸	87-51-4	C ₁₀ H ₉ NO ₂	4.498	176.070 6	130.065 1	103.054 0

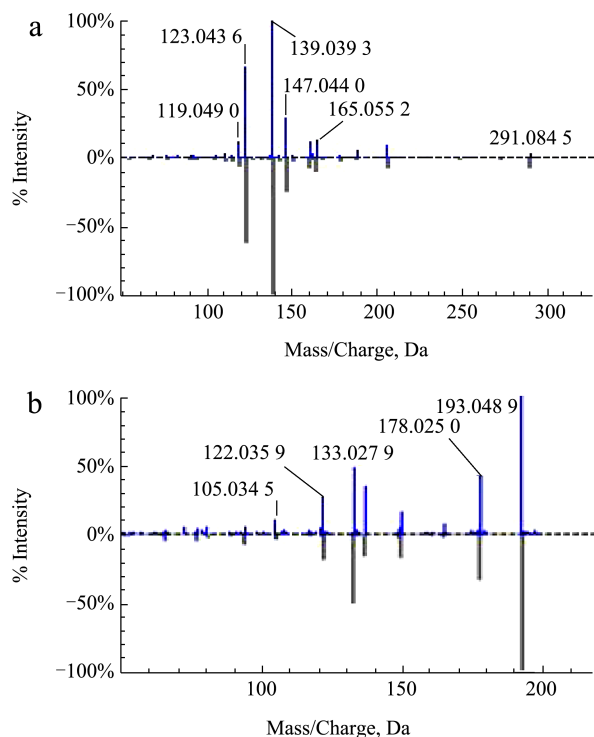


图9 掺假木薯淀粉的样品碎片离子镜像图

Fig.9 Spectral difference in results of adulterated cassava starch samples

注: a 为表儿茶素, b 为东莨菪内酯。

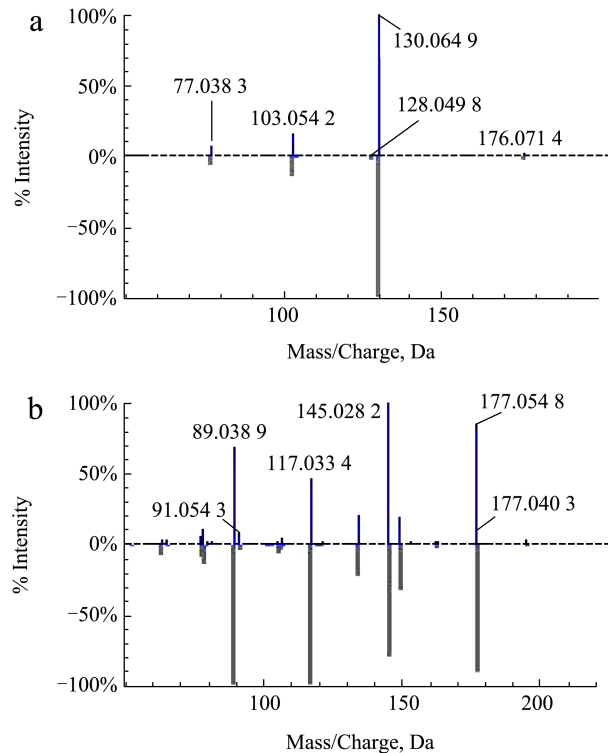


图10 掺假玉米淀粉的样品碎片离子镜像图

Fig.10 Spectral difference in results of adulterated corn starch samples

注: a 为吡啶-3-乙酸, b 为阿魏酸。

3 结论

本研究开发了一种基于超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱结合 Progenesis QI 的葛根粉掺假鉴别方法。通过整合 UPLC-Q-TOF 的高分辨检测能力与 Progenesis QI 的多维智能数据分析,成功筛选出葛根粉、木薯淀粉及玉米淀粉的 10 种特征差异化合物,其中 6 种(如葛根素、3'-甲氧基葛根素)为葛根淀粉特异性标志物,表儿茶素和东莨菪内酯为木薯淀粉掺假标识物,阿魏酸和吡啶-3-乙酸为玉米淀粉掺假标识物。经 20 份盲测样品验证,该方法的鉴别结果与实时荧光 PCR 基因检测一致性达 100%,且单样本分析时间由 PCR 的 4 h 缩短至 20 min。与现有研究相比,本方法在检测灵敏度、通量效率和标志物特异性方面具有显著优势,相较于基于 PCR 或 ELISA 的单一靶标检测技术,本研究可同步识别多种掺假类型;与光谱法对比,不同于太赫兹时域光谱法和傅里叶变换红外光谱需要依赖化学计量学模型的间接推断,本研究通过木薯和玉米的特异性化学标志物实现了掺假物质的直接确证。本研究提升了葛根粉掺假的检测效率,为监管部门打击葛根粉掺假行为提供了新的技术支撑。

参考文献

- [1] WONG K H, RAZMOVSKI-NAUMOVSKI V, LI K M, et al. Comparing morphological, chemical and anti-diabetic characteristics of *Puerariae lobatae* Radix and *Puerariae thomsonii* Radix [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2015, 164: 53-63.
- [2] HE H, PENG S W, SONG X, et al. Protective effect of isoflavones and triterpenoid saponins from *Pueraria lobata* on liver diseases: A review [J]. Food Science & Nutrition, 2021, 10(1): 272-285.
- [3] LI F H, LI Y T, HUANG J M, et al. The effect of soil environmental factors on the yield and quality of *Pueraria lobata* [J]. Scientific Reports, 2023, 13: 18717-18727.
- [4] FANG X X, ZHANG Y G, CAO Y M, et al. Studies on chemical composition of *Pueraria lobata* and its anti-tumor mechanism [J]. Molecules, 2022, 27(21): 7253-7266.
- [5] SHANG X H, HUANG D, WANG Y, et al. Identification of nutritional ingredients and medicinal components of *Pueraria lobata* and its varieties using UPLC-MS/MS-based metabolomics [J]. Molecules, 2021, 26(21): 6587-6597.
- [6] CAI G F, WU C H, MAO N N, et al. Isolation, purification and characterization of *Pueraria lobata* polysaccharide and its effects on intestinal function in cyclophosphamide-treated mice [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 218(1): 356-367.
- [7] 张明娟,袁磊,余秋地,等.食用淀粉及其制品鉴别技术研究进展[J].食品科技,2024,49(9):341-348.
- [8] 张伊动,刘艳,李诗瑶,等.基于实时荧光PCR技术检测葛根粉中植物源性成分[J].中南农业科技,2024,45(9):29-35.

- [9] 徐敏. 8.12余万公斤木薯粉“变身”葛根粉, 开化葛根粉造假两人获刑, 追缴非法所得30余万元[EB/OL]. (2019-04-09). https://www.sohu.com/a/306712123_100224826.
- [10] 方东方, 蔡芳, 李少斌, 等. 野葛淀粉与木薯淀粉混粉理化特性分析[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(2): 86-94.
- [11] 唐小兰, 贺燕, 黄燕. 葛根淀粉、百合淀粉掺伪快速鉴别技术研究[J]. 食品与机械, 2014, 31(4): 72-76.
- [12] 常云彩, 胡海洋, 任顺成. 食用淀粉颗粒特性分析及掺假检测研究[J]. 河南工业大学学报, 2019, 40(5): 45-51.
- [13] 韩建勋, 陈颖, 吴亚君, 等. 实时荧光PCR法鉴定食用淀粉植物来源[J]. 中国食品学报, 2019, 19(2): 291-300.
- [14] LI B, LOU B, LIU Y D, et al. Detection of adulteration of kudzu powder by terahertz time-domain spectroscopy [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15: 4380-4387.
- [15] HUANG X J, WAN M X, ZHAO Y, et al. Detection of gegen adulteration using multiple fingerprints coupled with chemometric strategy [J]. Journal of AOAC International, 2022, 105(4): 1193-1199.
- [16] 黎星, 吴婉琴, 陈冉, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱组学技术鉴别咖啡掺假[J]. 食品质量安全检测学报, 2023, 14(24): 169-176.
- [17] PENG Z M, CHEN X, ZHANG J, et al. Identification of Adulteration in jiang-flavor chinese spirits with edible alcohol based on UPLC-Q-TOF/MS combined with metabolomics [J]. Food Analytical Methods, 2024, 17(1): 1511-1522.
- [18] XU L, XU Z Z, WANG X, et al. The application of pseudotargeted metabolomics method for fruit juices discrimination [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126278.
- [19] LLORACH R, FAVARI C, ALONSO D, et al. Comparative metabolite fingerprinting of legumes using LC-MS-based untargeted metabolomics [J]. Food Research International, 2019, 126: 1-11.
- [20] HORI K, KOH F H, TSUMURA K. A metabolomics approach using LC-TOF-MS to evaluate oxidation levels of edible oils [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(8): 1799-1804.
- [21] 吴萍, 祁俊, 张袁祥. UPLC法测定葛根中9个化学成分的含量[J]. 现代中药研究与实践, 2024, 38(2): 48-52.
- [22] 贾玮, 刘余阳, 石琳, 等. 基于特征碎裂片段的葛根保健品中功效成分非定向筛查方法构建[J]. 分析测试学报, 2019, 38(6): 635-642.
- [23] 李晓明, 杨滨, 黄璐琦, 等. 高效液相色谱-质谱联用分析鉴别葛根的异黄酮成分[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(11): 1337-1339.
- [24] AN F F, CUI M J, CHEN T, et al. Flavonoid accumulation modulates the responses of cassava tuberous roots to postharvest physiological deterioration [J]. Postharvest Biology and Technology, 2023, 198: 112254.
- [25] 陈晓明, 李开绵, 台建祥, 等. 大戟科木薯皮矿物质及化学成分的波谱分析[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(1): 123-129.
- [26] 张乃丹, 佐兆杭, 王颖, 等. 玉米皮中阿魏酸超声辅助碱醇提取及大孔树脂纯化工艺优化[J]. 食品工业科技, 2023, 44(22): 1-11.
- [27] SHI Y Q, CHEN X L, QIANG S J, et al. Anti-oxidation and anti-inflammatory potency evaluation of ferulic acid derivatives obtained through virtual screening [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(21): 11305-11319.
- [28] HAN H Z, DYE L, MACKIE A. The impact of processing on the release and antioxidant capacity of ferulic acid from wheat: A systematic review [J]. Food Research International, 2023, 164: 112371.
- [29] 刘志航, 李平亮, 周斐, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时检测植物叶片中吲哚-3-乙酸及其3种氧化产物[J]. 分析测试学报, 2017, 36(6): 732-737.