

超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜水果中苦参碱残留量

刘颖^{1,2,3}, 石璐^{1,2,3}, 魏永辉^{1,2,3}, 王祥^{1,2,3}, 袁利杰^{1,2,3*}

[1. 河南省食品检验研究院, 郑州 450003; 2. 国家市场监管重点实验室(食品安全快速检测与智慧监管技术), 郑州 450003; 3. 特殊食品工程技术研究中心, 郑州 450003]

摘要: **目的** 建立超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)测定蔬菜水果中苦参碱残留量的分析方法。**方法** 样品经乙腈提取, 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)净化。采用 2 mmol 乙酸铵(A)和甲醇(B)作为流动相进行梯度洗脱, 采用三重四极杆质谱对苦参碱进行检测定量。考察实验的重复性、苦参碱在各样品基质的基质效应及样品提取溶液的稳定性等指标。**结果** 本研究方法的条件下, 基质标准曲线方程为 $Y_1=1180.6X_1+63.317$ ($r^2=0.9998$), 试剂标准曲线方程为 $Y_2=1831X_2+404.28$ ($r^2=0.9995$)。检出限为 2 $\mu\text{g/kg}$, 定量限可达到 5 $\mu\text{g/kg}$ 。苦参碱在 10 种食品种类中在 5、50 和 500 $\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平的回收率为 69.88%~108.19%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于等于 8.09% ($n=6$)。样品的重复性、稳定性较好, 均小于 10%。**结论** 该方法快速、准确、灵敏, 适用于水果、蔬菜中苦参碱的大批量检测。

关键词: 苦参碱; 超高效液相色谱-串联质谱法; 水果; 蔬菜; 基质效应

Determination of matrine residues in vegetables and fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

LIU Ying^{1,2,3}, SHI Lu^{1,2,3}, WEI Yong-Hui^{1,2,3}, WANG Xiang^{1,2,3}, YUAN Li-Jie^{1,2,3*}

(1. Food Inspection and Research Institute of Henan, Zhengzhou 450003, China; 2. Key Laboratory of Food Safety Quick Testing and Smart Supervision Technology for State Market Regulation, Zhengzhou 450003, China; 3. Special Food Engineering Technology Center, Zhengzhou 450003, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of matrine residues in vegetables and fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted by acetonitrile and purified by primary secondary amine (PSA). 2 mmol of ammonium acetate (A) and methanol (B) were used as mobile phase for gradient elution, and matrine was determined by triple quadrupole mass spectrometry. The experimental repeatability, the matrix effects of matrine in different food types, the stability of the extraction solution were also investigated. **Results** The standard curve in blank matrix was $Y_1=1180.6X_1+63.317$ ($r^2=0.9998$), the standard curve in acetonitrile was $Y_2=1831X_2+404.28$ ($r^2=0.9995$). The limit of detection of this method was 2 $\mu\text{g/kg}$ and the limit of quantitation was 5 $\mu\text{g/kg}$. The recoveries of matrine at the levels of 5, 50 and

基金项目: 河南省市场监督管理局科技计划项目(2021sj62)

Fund: Supported by the Science and Technology Planning Project of Henan Provincial Market Supervision Administration (2021sj62)

***通信作者:** 袁利杰, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 1141016709@qq.com

***Corresponding author:** YUAN Li-Jie, Master, Associate Chief Technician, Food Inspection and Research Institute of Henan, No.2, Jinger Road, Jinshui District, Zhengzhou 450003, China. E-mail: 1141016709@qq.com

500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in ten food types were 69.88%–108.19%, and relative standard deviations (RSDs) were less than 8.09% ($n=6$). The repeatability and stability of the samples were good, which were less than 10%. **Conclusion** The method is rapid, accurate, sensitive and suitable for mass determination of matrine in fruits and vegetables.

KEY WORDS: matrine; ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; fruits; vegetables; matrix effect

0 引言

苦参碱(matrine)分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (结构图见图 1), 其相对分子量为 248.37, 又名母菊碱, 是一种以六氢吡啶为母体的吡啶衍生物类生物碱, 属于生物农药^[1]。常被用于秋玉米草地贪夜蛾的田间防治^[2], 以及棉蚜^[3]、缨翅目^[4]、高粱紫斑病^[5]等的防治。尽管这种植物源农药具有低毒、低残留、广谱高效、不易产生抗药性等优点, 但有研究表明苦参碱对小鼠有亚急性毒性, 主要毒性靶器官为脑、肝胀、肾胀, 且高剂量的苦参碱对小鼠生殖细胞有损伤作用, 能诱发精子畸变^[6]。

苦参碱作为人用药物治疗的研究报道^[7–8]较多, 有研究表明, 苦参碱能抑制宫颈鳞状细胞癌的增殖^[9]; 与黄连解毒汤联合具有良好的抗肿瘤作用^[10], 能够促进肝癌细胞凋零^[11]、减轻囊性纤维化^[12]、小鼠病理性心脏纤维化^[13]等; 苦参碱衍生物也被应用于抗肿瘤评价^[14]。目前药用苦参碱的检测方法主要包括高效液相色谱法^[15]、紫外分光光度法^[16]、电化学法^[17]、电导法^[18]、气相色谱-质谱法^[19]、高效液相-质谱法^[20]等。

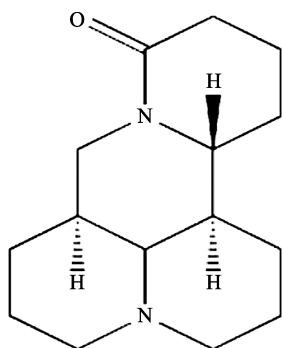


图 1 苦参碱结构图

Fig.1 Structure of matrine

食品中苦参碱的检测报道较少, 目前已报道的检测方法前处理方式主要有试剂直接提取^[21–23]、乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)净化^[24–26]、QuEChERS 法提取^[27]、固相萃取^[21,24–26,28]的方式; 目前采集定量方式一般为高效液相色谱法^[22,29–31]、超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)^[21,25,27]、气相色谱-串联质谱法^[26]、气相色谱带氮磷检测器法^[30]。

GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了苦参碱作为杀虫剂在结球甘蓝、黄瓜、柑、橘、橙、梨中最大残留(临时)限量, 但是在这些基质中, 苦参碱残留量测定的国家检验标准方法尚属空白, 因此本研究建立一种蔬菜水果中苦参碱残留量的超高效液相色谱-串联质谱检测方法, 以期为标准方法的建立提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黄瓜、沃柑、杏、生菜、结球甘蓝、西红柿、梨、油桃、苹果、橙子: 购于当地超市。

乙腈、甲醇、乙酸铵(质谱纯, 德国 Merck 公司); 甲酸(质谱纯, 美国飞世尔科学世界公司); 苦参碱标准品(纯度 $\geq 99\%$, 北京中科质检生物技术有限公司); 无水硫酸镁(分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 乙二胺-N-丙基硅烷(primary secondary amine, PSA)(40–60 μm , 上海博升生物科技有限公司); C_{18} [40 μm , 安捷伦科技(中国)有限公司]; 0.22 μm 滤膜(有机系, 天津市领航实验设备股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

Multi-tube Vortexer MV-3000 多管振荡器(成都莱普科技有限公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司); ACQUITY UPLC H-CLASS XEVO TQ-S MICRO 液相色谱-串联质谱仪[配有电喷雾离子源, 沃特世科技(上海)有限公司]; XSE105DU、ME203 分析天平(感量分别为 0.1 mg、0.001 g, 瑞士梅特勒-托利多公司); KQ-500TDB 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司); 4-16ks 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); IKA-T18 组织捣碎机(德国 IKA 公司); ACQUITY-UPLC®BEH C_{18} (50 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm) (美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

苦参碱标准储备液: 准确称取 20 mg 苦参碱标准品, 用甲醇溶解定容至 20 mL, 配制成质量浓度为 1.0 mg/mL 的苦参碱标准储备液。此溶液在 0–4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 可使用 6 个月。

苦参碱中间标准液: 准确吸取 0.1 mL 标准储备液, 用甲醇定容至 100 mL, 质量浓度为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。此溶液在 0–4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 可使用 3 个月。

苦参碱基质标准工作液: 根据需要吸取适量苦参碱中间标准液, 用空白样品提取液稀释成适当质量浓度的基

质工作溶液, 使用前配制。

苦参碱标准工作液: 根据需要吸取适量苦参碱中间标准溶, 用乙腈稀释成适当质量浓度的基质工作溶液, 使用前配制。

2 mmol/L 乙酸铵缓冲溶液: 称取 0.154 g 乙酸铵溶于水, 定容至 1000 mL。

1.3.2 样品前处理

方法(a): 分别取黄瓜、生菜、结球甘蓝、西红柿、梨、油桃、苹果 7 种基质样品各 2 g 于 50 mL 离心管中, 加入乙腈 20 mL, 涡旋混匀 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取全部上清液定容至 25 mL, 取 2 mL 样液加入 PSA 100 mg(每毫升样液中含有 PSA 50 mg), 涡旋混匀 2 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取上清液, 经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定。

方法(b): 分别取沃柑、杏、橙子 3 种基质样品各 2 g 于 50 mL 离心管中, 加入乙腈 20 mL, 涡旋混匀 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取全部上清液定容至 25 mL, 取 2 mL 样液加入 PSA 300 mg(每毫升样液中含有 PSA 150 mg), 涡旋混匀 2 min, 4000 r/min 离心 5 min 取上清液, 经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定。

1.3.3 液相色谱-质谱条件

(1)液相色谱条件

ACQUITY-UPLC®BEH C₁₈ (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm), A 为 2 mmol/L 乙酸铵溶液, B 为甲醇溶液, 洗脱程序见表 1。

表 1 参考洗脱程序 Table 1 Reference elution procedure		
时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
初始	95	5
1.5	95	5
2.5	5	95
4.0	5	95
4.1	95	5
7.0	95	5

(2)质谱条件

电离方式: 电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI); 扫描方式: 正离子扫描; 检测方式: 多反应离子监测(multiple reaction monitoring, MRM); 毛细管电压: 3.5 kV; 离子源温度: 150 °C; 脱溶剂气温度: 550 °C; 脱溶剂气(N₂)流量: 800 L/Hr。监测离子参数情况见表 2。

表 2 苦参碱主要质谱参数 Table 2 Main mass spectrometric parameters of matrine				
化合物	定性离子对 (m/z)	定量离子对 (m/z)	锥孔电压 /V	碰撞能量 /V
苦参碱	249.2>148.3 [*]		53	28
	249.2>176.2	249.2>148.3	53	30
	249.2>150.3		53	28

注: *为定量离子。

1.3.4 计算公式

试样中苦参碱残留量的计算按公式(1)计算。

$$X = \frac{c \times V}{m \times 1000}$$

(1)

式中: X—试样中被测组分的含量, mg/kg;

c—从标准工作曲线中得到的被测组分溶液质量浓度, ng/mL;

V—试样溶液定容的体积, mL;

m—试样溶液所代表的试样质量, g;

1000—换算系数。

注: 结果保留 3 位有效数字。

1.3.5 数据处理

数据处理使用 Microsoft Office Excel 2007, 绘图采用 OriginPro 9。

2 结果与分析

2.1 试样前处理条件的选择

2.1.1 提取溶剂的选择

根据已有文献研究结果, 本研究选取水、甲醇、乙腈、乙醇等试剂对样品进行提取。8 份 2 g 黄瓜加标(苦参碱 100 ng)样品, 分别用水、乙醇、甲醇、乙腈、0.5%甲酸水、0.5%甲酸乙醇、0.5%甲酸甲醇、0.5%甲酸乙腈试剂进行前处理提取。经仪器测定, 以化合物对应峰面积为指标, 考察提取结果, 结果如图 2 所示。结果表明乙腈对样品中苦参碱的提取效果较优, 故选择乙腈为提取溶剂。

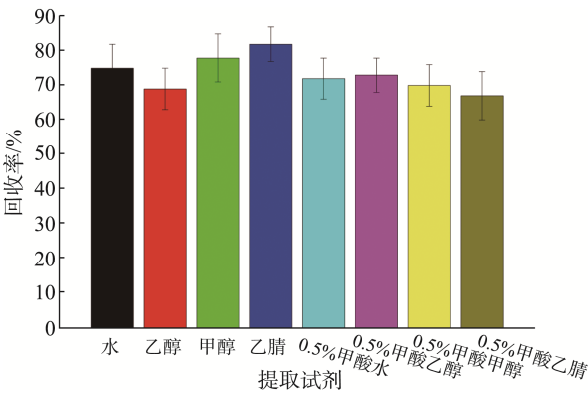


图 2 不同提取溶剂对黄瓜中苦参碱残留物的提取结果比较(n=6)
Fig.2 Comparison of the extraction results of different extraction solvents for matrine residues in cucumber (n=6)

2.1.2 净化步骤的优化

考察方法: 选用黄瓜、沃柑、杏、生菜、结球甘蓝、西红柿、梨、油桃、苹果、橙子 10 种基质。各称取样品 4 g 于 50 mL 离心管中, 加苦参碱标准中间液 0.4 mL, 加入乙腈 40 mL, 涡旋混匀 3 min, 4000 r/min 离心 5 min, 取全部上清液定容至 50 mL, 摇匀作为溶液 B, 取上述溶液 B 2 mL 各 8 份, 分别加入无水硫酸镁 0.5 g; 无水硫酸镁 1.0 g; 无水硫酸

镁 0.2 g、PSA 50 mg; 无水硫酸镁 0.4 g、PSA 100 mg; 无水硫酸镁 0.3 g、PSA 50 mg、C₁₈ 50 mg; PSA 50 mg; PSA 100 mg; PSA 200 mg, 涡旋 2 min, 取全部上清液, 经 0.22 μm 滤膜过滤后上机测定。

结果如图 3 所示, PSA、C₁₈ 和 GCB 3 种吸附剂处理的样液结果表明加入单一吸附剂 PSA 时回收率最好。黄瓜、生菜、结球甘蓝、西红柿、梨、苹果、油桃 7 种基质加入 PSA 100 mg 时回收率最好。沃柑、杏、橙子 3 种基质加入 PSA 300 mg 时回收率较好。

2.2 基质效应考察

基质效应是指样品中除目标分析物以外的其他成分对待测物测定值的影响, 抑制或者增强目标化合物响应的现象。对基质效应做出合理的评价, 并选取适当的方法减少或消除基质效应, 可以提高目标分析物测定的准确性。本研究通过比较苦参碱利用空白基质提取液与提取溶剂配制标准曲线的斜率来

评价苦参碱在 10 种基质中的基质效应, 目标化合物在基质中与纯溶剂中斜率比值小于 1, 表明基质对其具有电离抑制作用; 比值大于 1, 表明具有电离增强作用。由表 3 可知, 柑、橙子样品对苦参碱的响应有较强抑制作用, 比值均低于 0.70。故实验中柑、橙子样品选择用空白基质标准曲线进行定量计算, 除柑、橙外的样品用试剂标准曲线直接进行定量计算。

2.3 线性范围

对苦参碱基质标准工作溶液在 0.2~50.0 ng/mL 范围内进行测定, 以质量浓度(X_1 , ng/mL)为横坐标, 峰面积 Y_1 为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 4。对苦参碱乙腈试剂标准工作溶液在 0.2~50.0 ng/mL 范围内进行测定, 以质量浓度(X_2 , ng/mL)为横坐标, 峰面积 Y_2 为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果见表 5。由表 4、5 可知, 苦参碱在 0.2~50.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系均良好, 相关系数 r^2 均可达到 0.999, 可通过线性方程对样品中苦参碱含量进行准确定量。

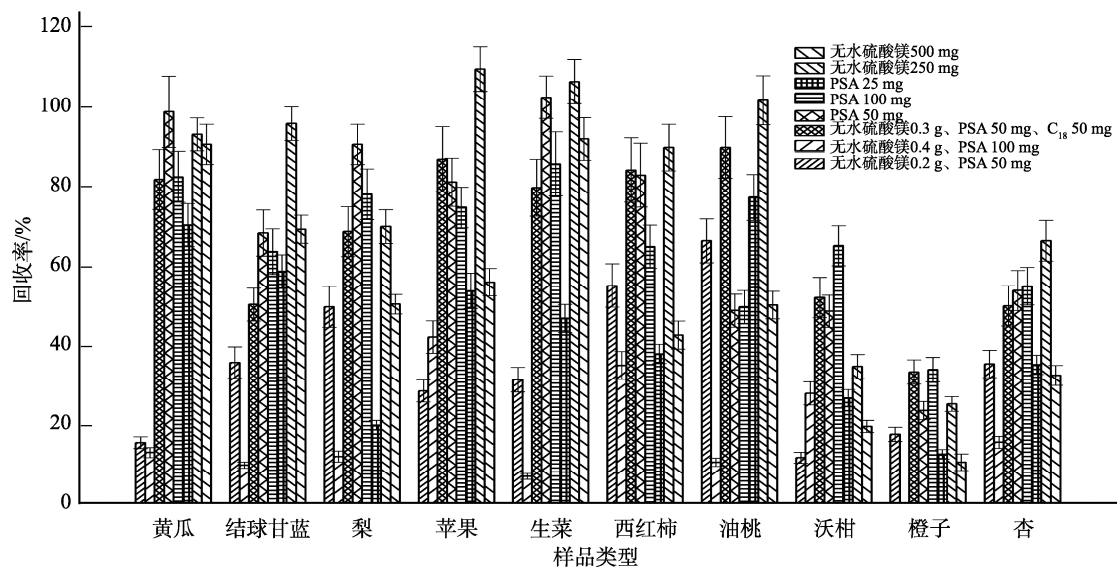


图 3 不同净化方式在 10 种样品基质中的回收率(n=6)
Fig.3 Recoveries of different purification methods in 10 kinds of sample types (n=6)

表 3 苦参碱在 10 种基质中的基质效应 Table 3 Matrix effects of matrine in 10 kinds of substrates	
食品种类	基质效应
黄瓜	1.04
沃柑	0.63
杏	1.02
生菜	0.99
结球甘蓝	0.95
西红柿	1.01
梨	1.03
油桃	0.99
苹果	1.01
橙子	0.67

表 4 苦参碱橙空白基质标准曲线方程 Table 4 Standard curve equation of matrine in orange blank matrix		
苦参碱质量浓度 /(ng/mL)	苦参碱 峰面积	线性方程
0.2	275	$Y_1=1180.6X_1+63.317$ ($r^2=0.9998$)
0.5	640	
1.0	1095	
2.0	2522	
5.0	6429	
10.0	11733	
20.0	23314	
50.0	59219	

表 5 苦参碱乙腈试剂标准曲线方程		
Table 5 Standard curve equation of matrine in acetonitrile		
苦参碱质量浓度 /(ng/mL)	苦参碱峰面积	线性方程
0.2	365	$Y_2=1831X_2+404.28$ ($r^2=0.9995$)
0.5	899	
1.0	1811	
2.0	3927	
5.0	9608	
10.0	19342	
20.0	38398	
50.0	91295	

2.4 检出限、定量限及精密度

为研究本方法的检出限、定量限及精密度, 分别对 10 种样品基质进行加标回收实验, 加标水平分别为 5、50、500 μg/kg, 回收率结果见表 6。在 5 μg/kg 添加水平下, 苦参碱回收率为 72.75%~103.75%, 相对标准偏差(relative

standard deviations, RSDs)为 0.90%~3.74% ($n=6$); 在 50 μg/kg 添加水平下, 苦参碱回收率为 69.88%~101.68%, RSDs 为 2.24%~8.09% ($n=6$); 在 500 μg/kg 水平, 苦参碱回收率为 70.22%~108.19%, RSDs 为 2.31%~6.88% ($n=6$)。结果表明, 各样品在 5 μg/kg 的添加水平下, 能准确地定量, 回收率良好, 信噪比约为 8。故选择在 1、2 μg/kg 的添加水平下进行方法检出限的摸索。实验结果表明, 在 1 μg/kg 添加水平下, 定性离子 249.2>176.2 的响应信噪比小于等于 3, 达不到检验要求。2 μg/kg 的添加水平下 10 种食品基质中 3 个定性离子信噪比均大于等于 3。故本方法检出限可达到 2 μg/kg, 定量限可达到 5 μg/kg。从表 6 中还可看出, 本方法在 10 种样品基质中的重现性与平行性均较好, 可满足多种样品基质大批量检测的需求。

2.5 稳定性

测定苦参碱在 10 种基质加标样品的稳定性, 通过采用间隔一定的时间上机分析, 对比 10 种基质同一加标样品响应面积差异性。RSDs 为 4.37%~9.14% ($n=6$), 详见表 7, 结果表明 10 种基质加标样品的稳定性良好。

表 6 3 个水平加标回收结果($n=6$)									
Table 6 Recoveries results on 3 levels of standard addition ($n=6$)									
食品 种类	添加水平 /(μg/kg)	回收率/%						平均回收率 /%	RSDs /%
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6		
黄瓜	5	95.00	96.75	90.25	91.25	97.50	98.25	94.83	3.54
	50	86.83	86.43	84.65	87.18	79.13	80.80	84.17	4.05
	500	79.53	84.17	81.96	73.20	86.69	84.84	81.73	5.94
沃柑	5	91.25	93.50	93.75	90.25	96.25	90.75	92.63	2.47
	50	97.08	93.73	92.70	101.68	95.95	100.03	96.86	3.61
	500	102.07	92.67	99.41	98.18	103.10	101.75	99.53	3.84
杏	5	72.75	73.50	74.50	74.25	73.25	74.00	73.71	0.90
	50	77.88	79.23	78.58	75.55	75.35	75.63	77.03	2.24
	500	73.78	79.76	71.77	75.39	74.96	70.34	74.33	4.41
生菜	5	87.25	87.25	88.50	83.75	85.00	86.75	86.42	2.00
	50	81.85	83.38	77.95	79.60	77.85	81.63	80.38	2.81
	500	83.95	88.72	85.28	84.95	85.57	89.06	86.25	2.45
结球甘 蓝	5	92.25	92.50	97.25	97.00	94.75	89.75	93.92	3.14
	50	73.65	70.33	78.45	80.65	69.88	79.43	75.40	6.29
	500	78.08	70.22	76.38	76.65	77.56	72.83	75.29	4.10
西红柿	5	92.25	92.50	87.75	94.00	94.75	89.75	91.83	2.87
	50	82.88	89.13	92.10	87.70	89.25	82.65	87.28	4.33
	500	82.12	86.45	88.80	86.85	86.66	78.59	84.91	4.47
梨	5	85.00	83.50	83.25	87.25	83.50	82.75	84.21	1.98
	50	82.63	80.33	72.25	81.10	76.30	75.45	78.01	5.09
	500	85.01	84.14	85.03	85.43	79.15	85.00	83.96	2.85

表 6(续)

食品种类	添加水平 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率/%						平均回收率 /%	RSDs /%
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6		
油桃	5	90.75	92.25	88.25	89.50	91.75	88.75	90.21	1.81
	50	78.80	82.33	83.28	84.33	70.75	70.18	78.28	8.09
	500	80.31	81.20	82.51	87.09	81.37	86.27	83.12	3.43
苹果	5	88.50	90.25	90.00	86.00	93.50	94.25	90.42	3.41
	50	76.43	75.70	79.55	72.50	69.90	78.03	75.35	4.74
	500	81.74	84.00	79.31	82.01	84.68	82.86	82.43	2.31
橙子	5	103.75	100.00	94.50	99.25	94.25	96.50	98.04	3.74
	50	86.35	85.88	85.18	90.73	94.35	90.05	88.75	4.02
	500	91.70	100.07	96.17	95.46	108.19	108.08	99.94	6.88

表 7 10 种基质不同上机时间响应稳定性($n=6$)
Table 7 Response stability of 10 kinds of substrates in different time detection ($n=6$)

食品种类	不同上机时间, 同一进样小瓶的响应值(峰面积)						平均值 (峰面积)	RSDs /%
	0 h	2 h	6 h	10 h	18 h	24 h		
黄瓜	5980	5415	5252	5461	6057	6246	5735.17	7.13
沃柑	3830	3617	3520	3807	4137	3923	3805.67	5.77
杏	6055	5678	5846	5729	6321	6197	5971.00	4.37
生菜	6337	6311	6157	5666	6798	6839	6351.33	6.85
结球甘蓝	6835	6629	6261	5895	7167	7604	6731.83	9.14
西红柿	6972	6694	6382	6263	6846	7578	6789.17	6.94
梨	5218	4867	4673	4930	5126	5780	5099.00	7.56
油桃	7237	6790	6350	6613	7409	7863	7043.67	7.96
苹果	6125	5974	5702	5827	6506	6712	6141.00	6.43
橙子	3894	4088	3752	3742	4136	4521	4022.17	7.33

2.6 实际样品检测

GB 2763—2019《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》中规定了苦参碱作为杀虫剂在结球甘蓝、黄瓜、柑、橘、橙、梨中最大残留(临时)限量, 故选择结球甘蓝、黄瓜、柑、橘、橙、梨等代表性样品按照本研究方法进行定量检测, 结果均为未检出。

3 结 论

通过对提取液的选择、净化方式的优化、超高效液相色谱-串联质谱条件的优化, 确立了水果蔬菜中苦参碱残留量测定的超高效液相色谱-串联质谱方法。10 种食品基质在本研究方法的前处理和液相色谱质谱条件下, 回收率、精密度、重复性、检出限、定量限以及样品提取液中苦参碱的稳定性均满足苦参碱残留量的检测要求。通过对

10 种样品基质进行基质效应考察, 发现沃柑、橙子对苦参碱的液相色谱-质谱响应有一定的基质抑制效应, 故沃柑、橙子采用基质标准曲线进行定量。本研究方法的检出限可达到 $2\text{ }\mu\text{g/kg}$, 定量限可达到 $5\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。苦参碱在 10 种食品种类中在 5、50 和 $500\text{ }\mu\text{g/kg}$ 3 个添加水平的回收率为 69.88%~108.19%, 相对标准偏差均小于等于 8.09%。本研究方法快速、准确、灵敏, 适用于水果、蔬菜中苦参碱残留量的大批量检测。

参考文献

[1] LAI JP, HE XW, YUE J, *et al.* Preparative separation and determination of matrine from the chinese medicinal plant sophora flavescens ait by molecularly imprinted solid-phase extraction [J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 375(2): 264–269.
[2] 陈方景, 吴向东, 刘丽华. 8 种农药对秋玉米草地贪夜蛾的田间防效[J]. 浙江农业科学, 2020, 61(3): 416–417.

- CHEN FJ, WU XD, LIU LH. Field control effects of 8 pesticides on *Spodoptera exigua* [J]. Zhejiang Agric Sci, 2020, 61(3): 416–417.
- [3] 陈文静, 李海江, 吴文忠, 等. 苦参碱与常规化学农药对棉蚜的综合防控效果比较[J]. 新疆农业科学, 2020, 57(6): 1081–1089.
- CHEN WJ, LI HJ, WU WZ, *et al.* Comparison of comprehensive control effects of matrine and conventional chemical pesticides on cotton aphids [J]. Xinjiang Agric Sci, 2020, 57(6): 1081–1089.
- [4] MONA K, KAMRAN M, VALIOLLAH B, *et al.* Lethal and sublethal effects of proteus, matrine, and pyridalyl on *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera: Thripidae) [J]. Environ Entomol, 2021, (5): 5.
- [5] SUN Y, CHEN Y, LIU T, *et al.* Evaluating the efficacy of osthole and matrine for control of sorghum purple spot [J]. J Plant Dis Prot, 2021, 128: 1263–1268.
- [6] 姚玉娜, 刘萍, 王淑娥, 等. 苦参素对小鼠的极性毒性和外周血红细胞微核和精子畸变实验[J]. 癌变·畸变·突变, 2004, 16(2): 110–113.
- YAO YN, LIU P, WANG SE, *et al.* Study on acute toxicity of mice and micronucleus in peripheral blood and sperm abnormality of mice induced by matrine [J]. Carcin Teratog Mutagen, 2004, 16(2): 110–113.
- [7] WANG S, WANG G, LI X, *et al.* Simultaneous determination of oxymatrine and its active metabolite matrine in dog plasma by liquid chromatography-mass spectrometry and its application to pharmacokinetic studies [J]. J Chromatogr B, 2005, 817(2): 319–325.
- [8] HAROON R, XU YM, YASEEN M, *et al.* Research advances on anticancer activities of matrine and its derivatives: An updated overview [J]. European J Med Chem, 2019, 161: 205–238.
- [9] 刘平, 陈晓杰. 苦参碱上调 LncRNA BDNF-AS 抑制宫颈鳞癌细胞增殖的机制研究[J]. 中草药, 2020, 51(6): 7.
- LIU P, CHEN XJ. Study on the mechanism of matrine upregulating LncRNA BDNF-AS to inhibit the proliferation of cervical squamous cell carcinoma cells [J]. Chin Herb Med, 2020, 51(6): 7.
- [10] 桑晓光, 殷晓敏, 孙通华, 等. 黄连解毒汤, 苦参碱对结肠癌 HT29 细胞增殖及凋亡的影响[J]. 东方药膳, 2021, 6: 109.
- SANG XG, YIN XM, SUN TH, *et al.* Effects of Huanglian Jiedu decoction and matrine on the proliferation and apoptosis of colon cancer HT29 cells [J]. Orient Med Diet, 2021, 6: 109.
- [11] WEI R, CAO J, YAO S. Retraction note: Matrine promotes liver cancer cell apoptosis by inhibiting mitophagy and PINK1/Parkin pathways [J]. Cell Stress Chaperon, 2021, 26(6): 1009.
- [12] PECORARO M, FRANCESCHELLI S, PASCALE M. Lumacaftor and matrine: possible therapeutic combination to counteract the inflammatory process in cystic fibrosis [J]. Biomolecules, 2021, 11(3): 422.
- [13] ZHAGN X, HU C, ZHANG N, *et al.* Matrine attenuates pathological cardiac fibrosis via RPS5/p38 in mice [J]. Acta Pharmacol Sin, 2020. DOI: 10.1038/s41401-020-0473-8
- [14] WEI J, LIANG Y, WU L. Design, synthesis, molecular docking, and tumor resistance reversal activity evaluation of matrine derivative with thiophene structure [J]. Molecules, 2021, 26(2): 417.
- [15] HU HX. Determination of matrine in co.sophora alopecuroides suppositories by RP-HPLC [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2009, 26(5): 1368–1371.
- [16] 田裕昌, 何雄, 韦星船, 等. 分光光度法测定苦参碱配合物的组成[J]. 广州化工, 2012, 40(14): 131–132.
- TIAN YC, HE X, WEI XC, *et al.* Determination of the composition of matrine complexes by spectrophotometry [J]. Guangzhou Chem Ind, 2012, 40(14): 131–132.
- [17] MIAO C, WU B, CAO H, *et al.* Sensitive electrochemiluminescence detection of matrine based on Ru(bpy)₃²⁺ and mesoporous silica nanosphere modified electrodes [J]. Anal Methods UK, 2014, 6(21): 8592–8597.
- [18] 黄庆华, 温金莲, 毋福海, 等. 毛细管电泳高频电导法测定苦参碱注射液的含量[J]. 中国医院药学杂志, 2005, 25(8): 696–697.
- HUANG QH, WEN JL, WU FH, *et al.* Determination of matrine in matrine injection by capillary electrophoresis with high frequency conductivity detection [J]. Chin J Hosp Pharm, 2005, 25(8): 696–697.
- [19] WU YJ, CHEN JJ, CHENG YY. Determination of sophorcarpine, matrine, and sophoridine in Kuhuang Injection by GC-MS [J]. J Anal Chem, 2005, 60(10): 967–973.
- [20] 蔡权, 范恒. 液质联用测定复方苦参汤中苦参碱、氧化苦参碱的血药浓度变化[J]. 湖北中医药大学学报, 2019, 21(4): 42–45.
- CAI Q, FAN H. Determination of matrine, oxymatrine and in compound kushen decoction and the changes of serum concentration by LC-MS/MS [J]. J Hubei Univ Chin Med, 2019, 21(4): 42–45.
- [21] 赵领军, 岳晖, 王玉涛, 等. 超高效液相色谱串联质谱法测定冬枣中苦参碱残留[J]. 农药, 2008, 47(10): 757–758.
- ZHAO LJ, YUE H, WANG YT, *et al.* Determination of matrine residues in winter jujube by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Pesticides, 2008, 47(10): 757–758.
- [22] 潘康标, 黄戩, 程朴, 等. 苦参碱在甘蓝中的残留及安全使用评价[J]. 世界农药, 2010, 32(6): 43–45.
- PAN KB, HUANG Y, CHENG P, *et al.* The residue of matrine and the evaluation of the safe use in cabbage [J]. World Pestic, 2010, 32(6): 43–45.
- [23] 刘辉, 郑超红, 何艺梅, 等. 水果蔬菜中 7 种新型生物农药残留检测方法研究[J]. 检验检疫学刊, 2018, 28(4): 1–9.
- LIU H, ZHENG CH, HE YM, *et al.* Research on detection methods of 7 new biological pesticide residues in fruits and vegetables [J]. J Insp Quar, 2018, 28(4): 1–9.
- [24] 陈妍. 1.5%苦参·蛇床素水剂在番茄和土壤中的最终残留及消解动态[J]. 河南农业科学, 2020, 49(2): 74–80.
- CHEN Y. The final residue and digestion dynamics of 1.5% sophora flavescens-osthole in tomato and soil [J]. Henan Agric Sci, 2020, 49(2): 74–80.
- [25] 周鹏, 黄芊, 欧阳立群. 超高效液相色谱-串联质谱法测定茶叶中 9 种天然植物源农药残留量[J]. 质谱学报, 2020, 41(5): 490–501.
- ZHOU P, HUANG Q, OUYANG LQ. Determination of 9 natural botanical pesticide residues in tea by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Mass Spectrom, 2020, 41(5): 490–501.
- [26] 陈红平, 刘新, 汪庆华, 等. 液相色谱-串联质谱法与气相色谱-串联质谱法测定茶叶中苦参碱残留量[J]. 分析测试学报, 2010, 29(12): 1162–1167.
- CHEN HP, LIU X, WANG QH, *et al.* Determination of matrine residues in tea by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2010, 29(12): 1162–1167.
- [27] 沈沛霖, 钱圆, 卫严冰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法分析柑橘及

- 土壤中苦参碱残留[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(3): 501–503.
- SHEN PL, QIAN Y, WEI YB, *et al.* Analysis of matrine residues in citrus and soil by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Zhejiang Agric Sci, 2018, 59(3): 501–503.
- [28] 董国利, 徐春利. 液相色谱-串联质谱法同时检测食物中苦参碱残留[J]. 轻工标准与质量, 2013, (1): 52–53.
- DONG GL, XU CL. Simultaneous detection of matrine residues in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Stand Qual Light, 2013, (1): 52–53.
- [29] 郝佳, 吴志凤, 邱晓鹏, 等. 高效液相色谱法检测苦参碱在小白菜及土壤中的残留与消解动态[J]. 农药学报, 2016, 18(3): 367–372.
- HAO J, WU ZF, QIU XP, *et al.* Detection of matrine residues and digestion dynamics in Chinese cabbage and soil by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Pestic Sci, 2016, 18(3): 367–372.
- [30] 孙扬, 徐应明, 秦冬梅, 等. 苦参碱在黄瓜和土壤中的检测方法及其残留动态研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(4): 686–691.
- SUN Y, XU YM, QIN DM, *et al.* Study on the detection method and residue dynamics of matrine in cucumber and soil [J]. J Agric Environ Sci, 2010, 29(4): 686–691.
- [31] 门磊, 张梦莹, 胡文忠. 高效液相色谱法同时测定复方木鸡颗粒中金雀花碱, 苦参碱, 槐果碱和槲皮苷的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2020,

37(2): 39–43.

MEN L, ZHANG MY, HU WZ. Simultaneous determination of genistein, matrine, sophocarpine and quercetin in Fufang Muji Granules by high performance liquid chromatography [J]. J Shenyang Pharm Univ, 2020, 37(2): 39–43.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



刘颖, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 790817960@qq.com



袁利杰, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: 1141016709@qq.com