

超高效液相色谱-串联质谱检测枸杞中苦参碱和氧化苦参碱残留量的方法

张闯¹, 赵孔祥², 潘红蕊¹, 于艳军¹, 宓捷波¹, 苏明跃¹, 杨永超^{1*}

(1. 天津海关工业产品安全技术中心, 天津 300457; 2. 天津海关动植物食品检测中心, 天津 300457)

摘要: 使用超高效液相色谱-串联质谱仪, 采用同位素内标法定量, 建立枸杞中苦参碱和氧化苦参碱的测定方法。样品经 1.0% 磷酸水溶液超声提取, 强阳离子固相萃取柱净化, 10 mL 5% 氨水甲醇溶液洗脱, 采用 0.1% 甲酸水溶液和甲醇为流动相, 梯度洗脱, 通过 T3 色谱柱分离, 电喷雾离子源正离子扫描模式、多反应监测模式检测。通过考察不同种类提取溶剂、超声时间、固相萃取条件下目标化合物峰面积, 确定最优前处理方式。结果表明: 苦参碱和氧化苦参碱在 0.5~50.0 $\mu\text{g/kg}$ 范围内呈现良好线性关系, 相关系数(R^2)均大于 0.999。方法检出限 0.05 $\mu\text{g/kg}$, 定量限 0.2 $\mu\text{g/kg}$ 。低、中、高 3 个浓度加标回收试验, 苦参碱回收率范围在 76.3%~90.7%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 2.2%~7.4%, 氧化苦参碱回收率范围在 79.2%~89.0%, RSD 在 3.1%~6.6%。该方法适用于枸杞中苦参碱和氧化苦参碱检测。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 枸杞; 苦参碱; 氧化苦参碱; 内标法

Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Detection of Matrine and Oxymatrine Residues in Goji Berries

ZHANG Chuang¹, ZHAO Kongxiang², PAN Hongrui¹, YU Yanjun¹, MI Jiebo¹,
SU Mingyue¹, YANG Yongchao^{1*}

(1. Tianjin Customs Industrial Product Safety Technology Center, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Customs Animal and Plant Food Testing Center, Tianjin 300457, China)

Abstract: A method for the determination of matrine and oxymatrine in goji berries was established by using ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry and isotope internal standard method for quantification. The sample was extracted by ultrasound with a 1.0% phosphoric acid aqueous solution, purified by a strong cation solid-phase extraction column, and eluted with a 5% ammonia methanol solution of 10 mL. The sample was then eluted with a 0.1% formic acid aqueous solution and methanol as the mobile phase. Gradient elution was performed, separated by a T3 chromatographic column, and detected by electron spray ionization positive ion mode multiple reaction mode (MRM). The optimal pre-treatment method was determined by examining the response values of target compounds under different types of extraction solvents, ultrasound time, and solid-phase extraction conditions. The results showed that there was a good linear relationship between matrine and oxymatrine in the range of 0.5–50.0 $\mu\text{g/kg}$, with correlation coefficients (R^2) greater than 0.999. The detection limit of the method was 0.05 $\mu\text{g/kg}$, and the quantitative limit was 0.2 $\mu\text{g/kg}$. The recovery experiment of adding standard at three concentrations of low, medium, and high showed that the recovery rate of matrine ranged from 76.3% to 90.7%, and the relative standard deviation (RSD) ranged from 2.2% to 7.4%; the recovery rate of oxymatrine ranged from 79.2% to 89.0%, and the RSD ranged from 3.1% to 6.6%. This method is fast, simple, accurate, and reproducible, and is suitable for the determination of matrine and oxymatrine in goji berries.

Key words: ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; goji berries; matrine; oxymatrine; internal standard method

作者简介: 张闯(1987—), 男(蒙古), 工程师, 硕士, 研究方向: 食品安全。

*通信作者: 杨永超(1985—), 男, 工程师, 博士, 研究方向: 食品安全。

引文格式:

张闯,赵孔祥,潘红蕊,等.超高效液相色谱-串联质谱检测枸杞中苦参碱和氧化苦参碱残留量的方法[J].食品研究与开发,2024,45(5):189-195.

ZHANG Chuang, ZHAO Kongxiang, PAN Hongrui, et al. Ultra High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Detection of Matrine and Oxymatrine Residues in Goji Berries[J]. Food Research and Development, 2024, 45(5):189-195.

苦参碱农药是从苦参属植物中分离出来的全部物质,其主要成分为苦参碱和氧化苦参碱^[1]。苦参碱与氧化苦参碱作为杀虫剂被广泛应用于国内外农业生产^[2]。目前苦参碱农药是我国植物源农药中登记企业最多的品种,目标害虫有蚜虫^[3]、红火蚁^[4-5]、金龟子甲虫^[6]、田间幼虫^[7]、黑腹果蝇、美洲大蠊^[8]等,应用于豇豆生产种植^[9]、结球甘蓝防控^[10]、茶叶种植防治^[11]等领域。其作用机理是害虫触及苦参碱农药后被麻痹神经中枢,苦参碱农药作为杀虫剂可凝固虫体蛋白质,阻塞气孔,使害虫窒息而死,起到触杀和胃毒的双重作用^[12-13]。由于其杀虫活性相对较低,多与其他杀虫剂配伍使用^[14]。相关研究表明,苦参碱农药对人体有较为明显的副作用。例如氧化苦参碱的毒性能降低人体正常肝细胞活性,大幅提高乳酸脱氢酶水平,通过光镜观察,人体肝细胞缩小、变得褶皱,显示出肝毒作用^[15]。

枸杞是我国药食同源的中药材重要品种,因其茎叶繁茂、果汁甘甜、营养丰富,易遭受病虫的危害^[16]。苦参碱、氧化苦参碱作为枸杞主要杀虫剂,可防治枸杞蚜虫、枸杞木虱^[17]、梨黑星病、菜青虫、菜蚜等^[18]。

目前文献报道的关于苦参碱和氧化苦参碱的痕量检测,主要有液相色谱法^[19-20]、电化学法^[21]、液相色谱-串联质谱法^[22-24]、气相色谱-质谱法^[25],其中以液相色谱-串联质谱法检测灵敏度高、操作简便,应用最多。基质主要有苦参、蜂蜜、柞蚕等,但鲜有对枸杞基质的考察。同时目前关于苦参碱和氧化苦参碱也基本采用外标法定量,结果准确性受基质效应以及前处理过程中人工操作的影响,定量需要基质曲线校准,方法复杂,准确性较差。本文建立枸杞中苦参碱和氧化苦参碱残留量的液相色谱-串联质谱检测方法,采用同位素内标法定量,简化操作方法,提高结果准确性,以期开展枸杞中苦参碱和氧化苦参碱检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

枸杞:市售;乙腈、甲醇、甲酸(均为色谱纯):上海安谱实验科技股份有限公司;磷酸(优级纯):国药集团化学试剂有限公司;苦参碱、氧化苦参碱:北京坛墨质检科技有限公司;同位素内标 D3-苦参碱、D3-氧化苦参碱:天津阿尔塔科技有限公司。水系微孔滤膜(0.22 μm):

海宁市中力过滤设备厂;强阳离子固相萃取柱(SCX, 150 mg, 6 mL):天津博纳艾杰尔科技有限公司。

1.2 仪器与设备

超高效液相色谱-串联质谱仪(ultra):赛默飞世尔科技(中国)有限公司;高速分散机(T25):德国艾卡公司;涡旋振荡器(MIX-Multi):拓赫机电科技(上海)有限公司;超声清洗器(SB-5200DTD):宁波新芝生物科技股份有限公司;离心机(KL05RF):湖南凯达科学仪器有限公司;纯水机(Milli-Q):美国密理博公司;电子天平(AL204):梅特勒托利多科技(中国)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 溶液配制

以甲醇配制质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的苦参碱、氧化苦参碱混标溶液,10 $\mu\text{g/mL}$ 的 D3-苦参碱、D3-氧化苦参碱混和内标溶液,于 -18°C 下储存。以 20% 甲醇水溶液配制 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混标工作液及混合内标工作液,配制混标溶液 1、2、5、10、20 ng/mL 和 50 ng/mL 的系列混合标准溶液(内标浓度为 25 ng/mL),现配现用。

0.1% 甲酸水溶液:取适量超纯水,加入 1.0 mL 甲酸,用水定容至 1 L,超声脱气,待用。

1.3.2 样品前处理

1.3.2.1 样品提取

采用高速分散机将枸杞打碎,称取 2 g 粉碎试样(精确至 0.001 g)于 50 mL 塑料离心管中,加入 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合内标工作液 50 μL ,加 20 mL 1.0% 的磷酸水溶液,涡旋 1 min,超声提取 30 min,5 000 r/min 离心 5 min,收集上清液。

1.3.2.2 净化

强阳离子固相萃取柱依次用 6 mL 甲醇和 6 mL 水活化,提取液经漏斗过滤后固相萃取柱净化,依次用 6 mL 水和 6 mL 甲醇淋洗,用 10 mL 5% 氨水甲醇溶液洗脱。收集洗脱液,45 $^{\circ}\text{C}$ 氮气吹至近干。加入 20% 甲醇水溶液 2 mL,涡旋 1 min 溶解残余物,水系微孔滤膜过滤,超高效液相色谱-串联质谱仪测定。

1.3.2.3 色谱条件

色谱柱:T3(柱长 100 mm,柱内径 2.1 mm,填料粒径 1.7 μm);流动相 A:0.1% 甲酸水溶液,流动相 B:甲醇;柱温:30 $^{\circ}\text{C}$;进样量 10 μL ,流速 0.3 mL/min。流动相洗脱条件见表 1。

表1 流动相及梯度洗脱条件

Table 1 Mobile phase and gradient elution conditions

时间/min	A相(0.1% 甲醇水溶液)/%	B相(甲醇)/%
0	99	1
2	5	95
5	5	95
6	99	1
9	99	1

1.3.3 质谱条件

电喷雾离子源(electron spray ionization,ESI);多反应监测(multiple reaction monitoring,MRM);正离子扫描模式;喷雾电压为3 500 V;离子源温度为350 °C。

1.3.4 基质效应

基质效应(matrix effect,ME)按以下公式计算。

$$M = A/B - 1$$

式中:M为基质效应;A为基质标准曲线斜率;B为溶剂标准曲线斜率。当ME>0,表明基质效应增强;ME<0,表明基质效应抑制;ME=0表示不存在基质效应;|ME|<0.2为弱基质效应;0.2≤|ME|≤0.5为中等基质效应;|ME|>0.5为强基质效应。

1.4 数据统计分析

色谱数据分析采用Xcalibur软件进行处理,回收率试验数据由Office Excel软件处理,统计图采用Origin Pro 8.5制作。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取溶剂选择

苦参碱、氧化苦参碱结构见图1。

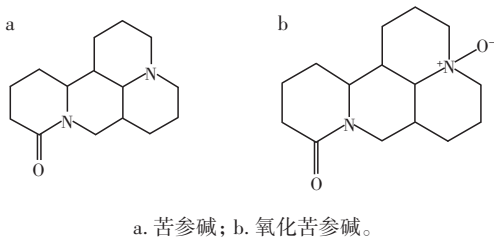


图1 苦参碱和氧化苦参碱结构

Fig.1 Structures of matrine and oxymatrine

由图1可知,苦参碱由两个哌啶环并联而成,呈叔胺状态的氮原子处于并联环之间,立体效应影响较小,氧化苦参碱结构式中含有氮氧化物基团,具有半极性配位键,氧化苦参碱极性大于苦参碱。根据相似相溶原理,应在较大极性的溶剂系统中进行提取。不同提取溶剂对苦参碱与氧化苦参碱峰面积的影响见图2。

由图2可知,使用磷酸水溶液作为提取溶液效率较高,这与苦参碱和氧化苦参碱属于强极性物质,应使

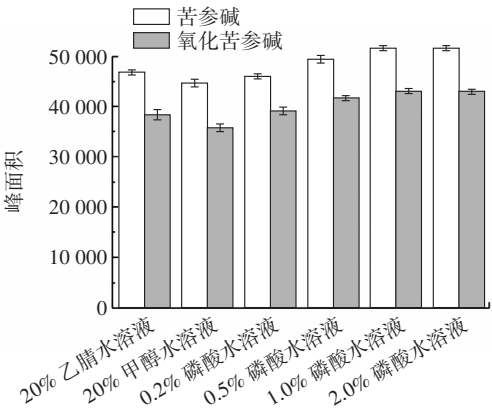


图2 不同提取溶剂下苦参碱与氧化苦参碱峰面积比较

Fig.2 Comparison of peak areas of matrine and oxymatrine under different extraction solvents

用极性溶剂提取的结论一致。苦参碱、氧化苦参碱在酸性条件下比较稳定,所以选择磷酸水溶液作为提取溶剂。在不同浓度磷酸水溶液作为提取溶剂时,0.2%、0.5%、1.0%磷酸水溶液提取后的目标化合物的峰面积随提取溶剂浓度的增加不断增大,1.0%与2.0%差别不大。所以选择1.0%磷酸水溶液作为提取溶剂。

2.1.2 超声时间的选择

不同超声时间,苦参碱与氧化苦参碱峰面积变化见图3。

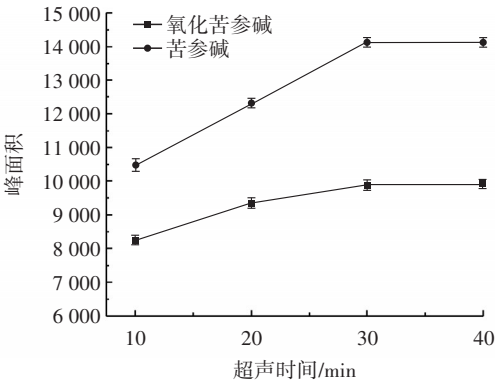


图3 不同超声时间下苦参碱与氧化苦参碱峰面积比较

Fig.3 Comparison of peak areas of matrine and oxymatrine under different ultrasound time

由图3可知,随着超声时间(10~30 min)的延长,目标化合物的峰面积逐渐增大,而在30 min和40 min下,目标化合物的峰面积基本没有变化,故选择30 min作为最终超声时间。超声波可以加速枸杞在溶液中的溶解,提高反应速率和溶解度。但在30 min时,枸杞中的目标化合物已被完全溶解于1.0%磷酸水溶液中。

2.1.3 固相萃取净化条件选择

试验选择强阳离子固相萃取柱作为净化柱,这是由于苦参碱、氧化苦参碱属于碱性农药,在溶液中带正

电荷,强阳离子类的固相萃取柱里有磺酸基团带负电荷,二者形成相互作用力,可以吸附苦参碱和氧化苦参碱。

选择氨水甲醇溶液作为洗脱溶液,是因为二者可提供碱性环境,铵根离子自带正电荷,可与强阳离子萃取柱的负电荷相结合,减弱目标化合物苦参碱、氧化苦参碱与强阳离子萃取柱之间的作用力,使得固相萃取柱吸附的苦参碱和氧化苦参碱解离下来。

试验以目标化合物峰面积为参考,对比不同比例洗脱溶液(甲醇溶液、2%氨水甲醇溶液、5%氨水甲醇溶液、10%氨水甲醇溶液)下对苦参碱、氧化苦参碱的洗脱效果,结果见图4。

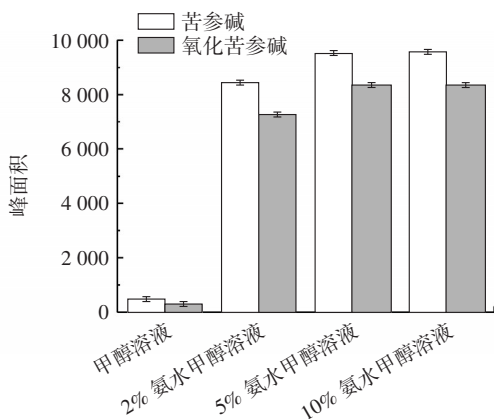


图4 不同洗脱溶剂下苦参碱与氧化苦参碱峰面积比较

Fig.4 Comparison of peak areas of matrine and oxymatrine under different elution solvents

由图4可知,氨水浓度达到5%以后目标化合物峰面积增加不明显,因此使用5%氨水甲醇溶液作为洗脱溶剂。继续考察固相萃取柱洗脱曲线,分段收集20 mL 5%氨水甲醇洗脱液(每2 mL一段),将洗脱液用氮气吹至近干,1 mL 20%甲醇溶液复溶,测定每部分苦参碱、氧化苦参碱峰面积,结果见图5。

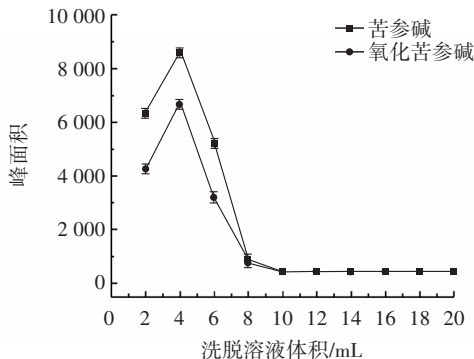


图5 不同阶段洗脱液下苦参碱与氧化苦参碱峰面积比较

Fig.5 Comparison of peak areas of matrine and oxymatrine under different stages of eluent

由图5可知,10 mL洗脱液可将目标化合物洗脱完全。

2.2 色谱条件的优化

2.2.1 流动相的选择

试验通过对两种水相溶剂(0.1%甲酸水溶液、5 mmol 乙酸铵+0.1%甲酸水溶液)与两种有机相溶剂(乙腈、甲醇)进行交叉比对,分别为0.1%甲酸水溶液+乙腈、0.1%甲酸水溶液+甲醇、(5 mmol 乙酸铵+0.1%甲酸水溶液)+乙腈、(5 mmol 乙酸铵+0.1%甲酸水溶液)+甲醇。

从响应强度、峰形以及出峰时间3方面考察,发现0.1%的甲酸水溶液与甲醇作为流动相效果最明显,离子化效率更高,响应更强,峰形窄而尖锐,保留时间合适。

在等度洗脱模式下,苦参碱、氧化苦参碱和基质、溶剂、杂质总是一同流出,在质谱图上无法区分,同时考虑枸杞样品复杂、对离子源损害较大,决定采用梯度洗脱法将目标物与基质、溶剂、杂质分离。梯度洗脱初始流动相设置水相多而有机相少能将亲水性杂质分离,后逐渐加大有机相比例达到亲水杂质与目标物分离的效果,保留性强的杂质则通过延长洗脱时间去除,最后恢复初始流动相平衡。

2.2.2 色谱柱的选择

试验对比了C18、T3两种型号色谱柱。目标物在C18柱下,目标物保留较弱,出峰快,样品中共流出物容易干扰其测定。而在T3柱下,目标物的峰形及质谱相应强度更好,同时保留时间合适。这是由于目标物属强极性物质,T3柱是在C18键合相基础上又加上极性基团修饰,比单独C18柱对极性分子的保留能力更强,更适合极性较强的目标化合物分析,因此选择T3柱作为苦参碱分析用色谱柱。

2.3 质谱条件优化

试验比较了ESI负离子和ESI正离子两种扫描模式下目标化合物的信号强度。配制100 ng/mL浓度下的4种混标溶液,并以10 μ L/min的流速直接注入质谱。结果表明,目标化合物在正离子扫描模式下的信号强度明显高于负离子扫描模式下,这是由于苦参碱、氧化苦参碱含有氮元素,容易结合得到一个质子形成正离子,因此采用ESI正离子扫描模式。进一步优化ESI正离子扫描模式下MRM的母离子、子离子、碰撞能量和去簇电压,每个目标物选择丰度较高、干扰最少的2组离子对用于MRM监测。最终优化的质谱条件如表2所示。优化后苦参碱、氧化苦参碱及各自同位素内标MRM检测见图6。

2.4 基质效应评价

在液质检测中,基质效应普遍存在,影响定量结果的准确性,而同位素内标的引进在一定程度上可以消除基质效应,提高定量准确度。在使用外标法时结果显示 $|\text{ME}|_{\text{苦参碱}}=0.17$, $|\text{ME}|_{\text{氧化苦参碱}}=0.18$,苦参碱与氧化苦

表 2 MRM 模式下的质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters in MRM mode

目标物	母离子/子离子 (m/z)	去簇电压/V	碰撞电压/V
苦参碱	249/148*	120	32
	249/176	120	33
氧化苦参碱	265/148	120	28
	265/205*	120	27
D3-苦参碱	252/148*	120	33
	252/179	120	28
D3-氧化苦参碱	268/208*	120	29
	268/250	120	27

注：*为定量离子对。

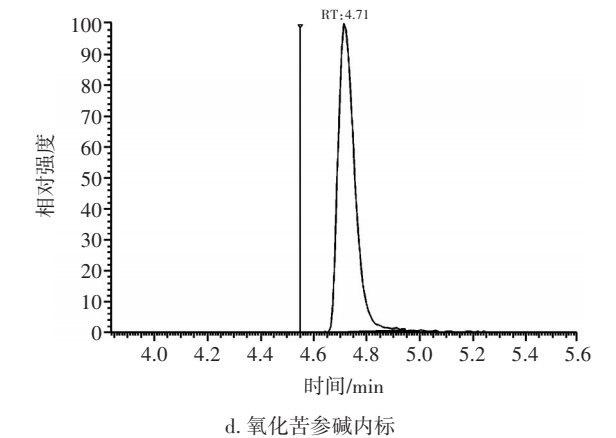
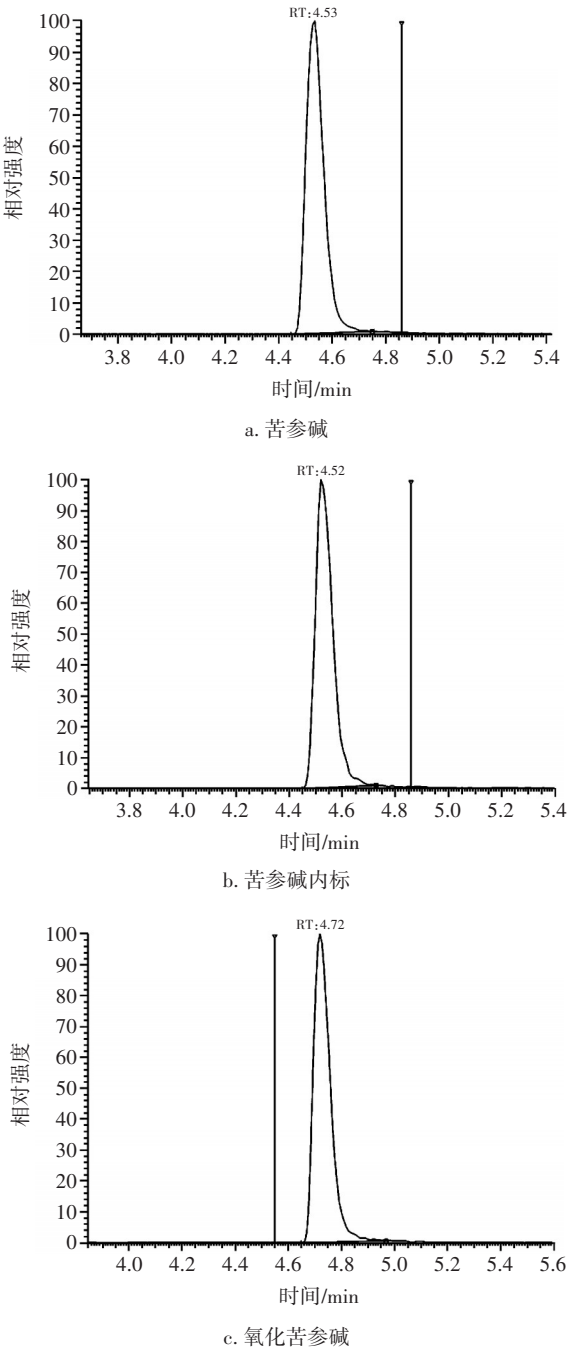


图 6 4 种化合物多反应监测(MRM)色谱

Fig.6 Chromatograms of four compounds in MRM mode

参碱呈现弱基质效应。内标法引入后 $IMEI_{苦参碱}=0.04$, $IMEI_{氧化苦参碱}=0.03$,内标的引入很大程度减小了基质效应,可以采用溶剂配制工作曲线,简化了定量操作过程。

2.5 方法学验证

2.5.1 线性方程与检出限、定量限

以 3 倍信噪比确定方法检出限,以 10 倍信噪比确定定量限,结果如表 3 所示。

表 3 苦参碱和氧化苦参碱的线性关系及检测灵敏度

Table 3 Linear relationship and detection sensitivity of matrine and oxymatrine

目标物	线性方程	相关系数 (R ²)	检出限/ (μg/kg)	定量限/ (μg/kg)	线性范围/ (μg/kg)
苦参碱	$Y=837.378X+168.504$	0.999 9	0.05	0.2	0.5~50.0
氧化苦参碱	$Y=615.892X+238.369$	0.999 6	0.05	0.2	0.5~50.0

2.5.2 回收率与相对标准偏差

取空白样品,选择低、中、高 3 个浓度进行添加回收试验,重复试验 6 次,回收率及相对标准偏差如表 4 所示。

表 4 方法回收率和相对标准偏差

Table 4 Method recovery rate and RSD

目标化合物	低浓度 (1 μg/kg)		中浓度 (10 μg/kg)		高浓度 (50 μg/kg)	
	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
苦参碱	76.3	7.4	86.8	4.2	90.7	2.2
氧化苦参碱	79.2	6.6	89.0	4.8	86.5	3.1

2.6 实际样品测试

市场上采集 15 份枸杞样品,经测定,有 2 份样品检出氧化苦参碱成分,分别为 0.76、0.83 μg/kg,其余均

为未检出。GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》仅制定了部分蔬菜水果的苦参碱限量标准(1~5 mg/kg),检出苦参碱成分的枸杞样品远未达到此限量,枸杞中苦参碱对人可能产生的风险较小。同时由于样品量较小,可能代表性不够,下一步计划扩大样品采样继续检测。

3 结论

本文采用液相色谱-串联质谱检测枸杞中苦参碱和氧化苦参碱,通过优化提取溶液、超声时间、洗脱溶液、洗脱溶液体积等前处理条件达到痕量检测的目的,同时通过查阅相关标准及文献,首次采用同位素内标法定量,该方法简便快速、结果准确性高,大大降低了基质效应以及人工操作误差,适合于枸杞中苦参碱和氧化苦参碱的测定。

参考文献:

- [1] 刘晓宇,陈立杰,邢志富,等. 4种生物源杀线剂对番茄根结线虫的田间防效[J]. 植物保护, 2020, 46(6): 228-232, 253.
LIU Xiaoyu, CHEN Lijie, XING Zhifu, et al. Field efficacy of four bio-nematicides against tomato root-knot nematodes[J]. Plant Protection, 2020, 46(6): 228-232, 253.
- [2] ZHANG B, HAO J, SUN Z, et al. Non-food bioactive products for botanical pesticides: Insights into residue and dissipation kinetics of matrine-type alkaloids from *Sophora alopecuroides*[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 192: 116032.
- [3] 张学成,唐金萍,高广林,等. 几种天然助剂配苦参碱防治棉花伏蚜的增效作用[J]. 棉花科学, 2021, 43(3): 41-43.
ZHANG Xuecheng, TANG Jinping, GAO Guanglin, et al. The synergistic effect of several natural auxiliaries combined with matrine to control cotton aphid[J]. Cotton Sciences, 2021, 43(3): 41-43.
- [4] TIAN Y Q, ZHANG Z X. Insecticidal activities of *Sophora flavescens* alt. towards red imported fire ants (*Solenopsis invicta* Buren)[J]. Toxins, 2023, 15(2): 105.
- [5] LIANG M R, ZHANG S Q, ZHENG X B, et al. Efficacy of matrine, rotenone, and pyrethrin against red imported fire ant *Solenopsis invicta* (Hymenoptera: Formicidae) and their impact on aquatic organisms[J]. Environmental Entomology, 2022, 51(5): 948-957.
- [6] KORDESTANI M, MAHDIAN K, BANIAMERI V, et al. Proteus, matrine, and pyridalyl toxicity and their sublethal effects on *Orius laevigatus* (Hemiptera: Anthocoridae)[J]. Journal of Economic Entomology, 2022, 115(2): 573-581.
- [7] MOHAMED H A, GAD H A, ORABY H K. Field larvicidal and pupicidal efficacy of the natural insecticide, oxymatrine against *Culex* species in Beni Suef Governorate, Egypt[J]. Journal of Natural Pesticide Research, 2023, 4: 100030.
- [8] LI Y X. Bloomquist Jeffrey. Toxicity of the natural insecticide matrine to *Aedes aegypti*, *Drosophila melanogaster* and *Periplaneta americana*[J]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2016, 8: 252.
- [9] 马帅,黄魁建. 我国豇豆用药和病虫害防治现状及对保障蔬菜质量安全的建议[J]. 世界农药, 2023, 45(4): 13-21.
MA Shuai, HUANG Kuijian. Current status of pesticide registration and control strategies of diseases and pests in cowpea in China and suggestions on improving vegetable quality and safety[J]. World Pesticide, 2023, 45(4): 13-21.
- [10] 唐旭. 结球甘蓝的主要虫害及其绿色防控技术[J]. 上海蔬菜, 2023(2): 50-52.
TANG Xu. Main pests of cabbage and their green control techniques[J]. Shanghai Vegetables, 2023(2): 50-52.
- [11] 刘曲. 基于生态理念下的茶叶种植管理技术及对策分析[J]. 种子科技, 2022, 40(18): 37-39.
LIU Qu. Analysis of tea planting management technology and countermeasures based on ecological concept[J]. Seed Science & Technology, 2022, 40(18): 37-39.
- [12] 章杰,罗巧,刘科,等. 植物源生物碱类杀虫剂及其登记应用进展[J]. 世界农药, 2023, 45(3): 13-22.
ZHANG Jie, LUO Qiao, LIU Ke, et al. Current registration status and research progress on insecticidal activity of plant-derived alkaloid compounds[J]. World Pesticide, 2023, 45(3): 13-22.
- [13] MA T, YAN H, SHI X L, et al. Comprehensive evaluation of effective constituents in total alkaloids from *Sophora alopecuroides* L. and their joint action against aphids by laboratory toxicity and field efficacy[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 111: 149-157.
- [14] 陈君,程惠珍,张建文,等. 宁夏枸杞害虫及天敌种类的发生规律调查[J]. 中药材, 2003, 26(6): 391-394.
CHEN Jun, CHENG Huizhen, ZHANG Jianwen, et al. Investigation on occurrence of *Lycium barbarum* pests and its natural enemies at Ningxia[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2003, 26(6): 391-394.
- [15] 张茜,李峰杰,金若敏,等. 苦参碱和氧化苦参碱致 HL7702 细胞毒性研究[J]. 中华中医药学刊, 2011, 29(6): 1222-1225.
ZHANG Qian, LI Fengjie, JIN Ruomin, et al. Study on the hepatotoxicity induced by matrine and oxymatrine[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2011, 29(6): 1222-1225.
- [16] 董小琦,康兆勇,刘胜男,等. 新型植物源天然产物杀虫剂研究进展[J]. 农药学报, 2023, 25(5): 969-989.
DONG Xiaoqi, KANG Zhaoyong, LIU Shengnan, et al. Research progress and development prospects of novel botanical insecticides[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2023, 25(5): 969-989.
- [17] 邵仁志,刘小安,孙兰,等. 中国植物源农药的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(8): 1401-1405.
SHAO Renzhi, LIU Xiao'an, SUN Lan, et al. Progresses in botanical pesticides in China[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2017, 56(8): 1401-1405.
- [18] 徐常青,刘赛,徐荣,等. 我国枸杞主产区生产现状调研及建议[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(11): 1979-1984.
XU Changqing, LIU Sai, XU Rong, et al. Investigation of production status in major wolfberry producing areas of China and some suggestions[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(11): 1979-1984.
- [19] 赵李妮,李慧慧,梁振纲,等. 高效液相色谱法同时测定除湿止痒软膏中 9 种成分含量[J]. 中国药业, 2023, 32(8): 77-81.
ZHAO Lini, LI Huihui, LIANG Zhengang, et al. Simultaneous determination of nine components in Chushi Zhiyang ointment by HPLC[J]. China Pharmaceuticals, 2023, 32(8): 77-81.
- [20] 于远洋,鄢长余,刘娜,等. HPLC 法测定分析痢泻灵片中苦参碱及氧化苦参碱的含量[J]. 中国药物评价, 2022, 39(4): 318-321.
YU Yuanyang, YAN Changyu, LIU Na, et al. Determination and analysis of matrine and oxymatrine in Li Xie Ling Tablet by HPLC[J]. Chinese Journal of Drug Evaluation, 2022, 39(4): 318-321.
- [21] 陶茜,黄锐,刘丰,等. 部分电化学还原氧化石墨修饰玻碳电极用于苦参碱的测定[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(6): 481-486.

- TAO Han, HUANG Rui, LIU Feng, et al. Determination of matrine by glassy carbon electrode modified with partially electrochemical reduced graphene oxide[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(6): 481-486.
- [22] CUI Z Y, LIN H, et al. Determination and traceability of matrine and oxymatrine in Chinese acacia honey[J]. JSFA Reports, 2022, 2(7): 313-319.
- [23] SABATINO L, SCARANGELLA M, LAZZARO F, et al. Matrine and oxymatrine in corroborant plant extracts and fertilizers: HPLC/MS-MS method development and single-laboratory validation[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015, 50(12): 862-870.
- [24] HUI X J, CHEN H Y, SHEN S, et al. Establishment of residual methods for matrine in quinoa plants and soil and the effect on soil bacterial community and composition[J]. Foods, 2023, 12(6): 1337.
- [25] 吴惠勤, 张春华, 黄晓兰, 等. 气相色谱-串联质谱法同时检测尿液中 15 种有毒生物碱[J]. 分析测试学报, 2013, 32(9): 1031-1037.
- WU Huiqin, ZHANG Chunhua, HUANG Xiaolan, et al. Simultaneous determination of 15 toxic alkaloids in urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2013, 32(9): 1031-1037.

加工编辑:王雪

收稿日期:2023-07-20

(上接第66页)

- [16] 白海, 高阳, 刘丽敏, 等. 中药渣固态发酵前后蛋白质和多糖含量的变化[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2021, 37(1): 84-87.
- BAI Hai, GAO Yang, LIU Limin, et al. Changes of protein and polysaccharide content in Chinese medicine residue before and after solid state fermentation[J]. Journal of Shanxi Datong University (Natural Science Edition), 2021, 37(1): 84-87.
- [17] YANG X, LI F, NING H Y, et al. Screening of pig-derived zearalenone-degrading bacteria through the zearalenone challenge model, and their degradation characteristics[J]. Toxins, 2022, 14(3): 224.
- [18] XU J H, WANG H J, ZHU Z W, et al. Isolation and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* ZDS-1: Exploring the degradation of zearalenone by *Bacillus* spp[J]. Food Control, 2016, 68: 244-250.
- [19] IMADÉ F N, HUMZA M, DADA O A, et al. Isolation and characterization of novel soil bacterium, *Klebsiella pneumoniae* strain GS7-1 for the degradation of zearalenone in major cereals[J]. Food Control, 2023, 143: 109287.
- [20] SUN X L, HE X X, XUE K S, et al. Biological detoxification of zearalenone by *Aspergillus niger* strain FS10[J]. Food and Chemical Toxicology: an International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2014, 72: 76-82.
- [21] PAN Y Y, LIU C D, YANG J G, et al. Conversion of zearalenone to β -Zearalenol and Zearalenone-14, 16-diglucoside by *Candida parapsilosis* ATCC 7330[J]. Food Control, 2022, 131: 108429.
- [22] BEN SALAH-ABBÈS J, MANNAI M, BELGACEM H, et al. Efficacy of lactic acid bacteria supplementation against *Fusarium graminearum* growth *in vitro* and inhibition of zearalenone causing inflammation and oxidative stress *in vivo*[J]. Toxicon, 2021, 202: 115-122.
- [23] JIANG X, LIU X, XU H J, et al. Improvement of the nutritional, antioxidant and bioavailability properties of corn gluten-wheat bran mixture fermented with lactic acid bacteria and acid protease[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 144: 111161.
- [24] CHEN Q Y, WANG R F, WANG Y, et al. Characterization and antioxidant activity of wheat bran polysaccharides modified by *Saccharomyces cerevisiae* and *Bacillus subtilis* fermentation[J]. Journal of Cereal Science, 2021, 97: 103157.

责任编辑:冯娜

收稿日期:2023-03-30