

同位素内标法—超高效液相色谱/串联质谱法测定六堡茶中苦参碱和氧化苦参碱残留量

Determination the residues of matrine and oxymatrine in Liupao tea by UPLC-MS/MS with isotope internal standard method

石金娥^{1,2} 张洪禹³ 辛若竹⁴ 丁梅⁴ 奚广生^{1,2}

SHI Jine^{1,2} ZHANG Hongyu³ XIN Ruozhu⁴ DING Mei⁴ XI Guangsheng^{1,2}

(1. 梧州学院食品与制药工程学院, 广西 梧州 543002; 2. 梧州学院六堡茶现代产业学院,

广西 梧州 543002; 3. 梧州学院体育健康学院, 广西 梧州 543002;

4. 梅河口市食品药品检验检测中心, 吉林 梅河口 135000)

(1. School of Food and Pharmaceutical Engineering, Wuzhou College, Wuzhou, Guangxi 543002, China;

2. Liupao Tea Modern Industry College, Wuzhou College, Wuzhou, Guangxi 543002, China;

3. School of Physical Education and Health, Wuzhou College, Wuzhou, Guangxi 543002, China;

4. Meihekou Center for Food and Drug Control, Meihekou, Jilin 135000, China)

摘要:目的:以广西六堡茶为例,建立超高效液相色谱—质谱/质谱(UPLC-MS/MS)分析方法测定苦参碱和氧化苦参碱残留量。方法:样品经乙腈水溶液(80%乙腈+0.2%氨水)超声提取,流动相为0.1%甲酸—水和0.1%甲酸—甲醇溶液,梯度洗脱,内标法定量。结果:苦参碱和氧化苦参碱在0.1~80.0 ng/mL质量浓度范围内呈线性,相关系数均 $>0.999\ 6$,检出限均为1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限均为3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,满足茶叶中苦参碱和氧化苦参碱残留量的监管判定要求。通过加标验证,回收率均为92.0%~104.7%,相对标准偏差(RSD)均 $<5.4\%$ 。结论:试验方法结合净化管净化(147.7 mg PSA, 15.1 mg GCB, 887.2 mg 硫酸镁),以Kinetex[®] 2.6 μm Biphenyl 100 Å色谱柱(100 mm $\times$ 3.0 mm)分离,解决了苦参碱和氧化苦参碱提取回收率低、前处理复杂的问题,使苦参碱和氧化苦参碱出峰良好,抗干扰性强。

关键词:六堡茶;苦参碱;氧化苦参碱;UPLC-MS/MS

Abstract: Objective: Taking Guangxi Liupao tea as an example, an UPLC-MS/MS analysis method with residual amounts of matrine and Oxymatrine was established. Methods: The prepared samples were subjected to optimized acetonitrile aqueous solution

(80% acetonitrile+0.2% ammonia water) ultrasonic extraction, mobile phase: formic acid water and formic acid methanol (both 0.1%), gradient elution, and internal standard method quantification.

Results: It was linear in the range of 0.1~80.0 ng/mL, r was greater than 0.999 6, the detection limits of matrine and oxymatrine were 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the quantitative limits were 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, which met the regulatory determination requirements for the residue of matrine and oxidative matrine in tea. Through the spike verification, the recovery rate was in the range of 92.0%~104.7%, and the relative standard deviation (RSD) was less than 5.4%. **Conclusion:** Method combined with purification tube purification (147.7 mg PSA, 15.1 mg GCB, 887.2 mg magnesium sulfate), using Kinetex[®] 2.6 μm Biphenyl 100 Å chromatographic column (100 mm $\times$ 3.0 mm) separation solves the problems of low extraction recovery rate and complex pretreatment of matrine and oxymatrine, so that the symmetrical peak shape and strong anti-interference ability of matrine and oxymatrine.

Keywords: Liupao tea; matrine; oxymatrine; UPLC-MS/MS

基金项目:广西科技重大专项(编号:桂科 AA22068085)

作者简介:石金娥,女,梧州学院正高级工程师,博士。

通信作者:奚广生(1967—),男,梧州学院教授,博士。

E-mail: 1790341091@qq.com

收稿日期:2023-07-18 **改回日期:**2023-12-11

六堡茶为黑茶的一种,以“红、浓、陈、醇”著称。与其他茶树一样,六堡茶茶树每年也会受小绿叶蝉、茶尺蠖、茶毛虫、茶丽纹象甲等虫害的侵袭^[1-3]。茶园中常用苦参碱、印楝素、鱼藤酮、藜芦碱等植物源农药防治小绿叶蝉、茶尺蠖等虫害^[4-7],植物源农药已成为茶园病虫害绿色防控的新趋势^[8-10]。其中苦参碱和氧化苦参碱属于啮

诺里西啉类生物碱,为高效、广谱植物源杀虫剂^[11],联合使用更具速效和持久毒杀效果^[12-15]。但一定剂量的苦参碱和氧化苦参碱会导致神经、肝损伤等^[16]。

GB/T 19630—2019 中有机产品可以施用苦参碱和氧化苦参碱等植物源农药,但 GB 2763—2021 中却未对茶叶中苦参碱和氧化苦参碱的施用残留量及检测方法做出任何规定。目前,有关苦参碱检测的研究较多,而氧化苦参碱的研究却鲜见报道^[17],主要涉及的检测技术有 GC 技术^[18]、LC 技术^[19]、GC/MS 技术^[20-21]、HPLC-MS/MS 技术等^[22-23],多采用外标法或基质外标法为主要定量方法,且多数方法回收率不高^[24-26]。

研究拟结合苦参碱和氧化苦参碱的性质,通过优化色、质谱条件及样品前处理过程,采用同位素内标法定量,建立 UPLC-MS/MS 法测定六堡茶中苦参碱和氧化苦参碱残留量的测定方法,为茶叶中苦参碱和氧化苦参碱残留量检测以及风险评估提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

甲醇、甲酸、乙腈、甲酸铵:色谱纯,美国 MREDA 公司;

浓氨水、无水硫酸钠:化学纯,北京化工厂;

QEChERS 提取盐 (1.5 g NaAc, 6 g MgSO₄)、QuEChERS 净化管 1 (15.1 mg GCB, 147.7 mg PSA, 887.2 mg MgSO₄)、QuEChERS 净化管 2 (200 mg GCB, 400 mg C₁₈, 400 mg PSA, 1 200 mg MgSO₄):美国 Agilent 公司;

0.2 μm 滤膜:美国 Pall 公司;

苦参碱、氧化苦参碱标准物质:纯度≥98.9%,美国 Cerilliant 公司;

苦参碱-D₃、氧化苦参碱-D₃:纯度≥98%,加拿大 Trc 公司;

六堡茶样品:不同年份、不同季节的六堡茶 16 批次 (2012 年春茶、2012 年秋茶、2012 年老树茶、2014 年夏茶、2014 年秋茶、2016 年社前茶、2016 年明前茶、2018 年春茶、2018 年秋茶、2020 年春茶、2020 年秋茶、2020 年老茶婆、2020 年金花茶、2022 年春茶、2022 年秋茶、2022 年老茶婆),市售。

1.1.2 主要仪器设备

超高效液相色谱—串联质谱仪:TSQ Endura 型,美国 Thermo Fisher 公司;

涡旋混合器:IKA 型,欧莱博科学仪器有限公司;

超声波清洗器:DQ-110E 型,瑞莱博科技有限公司;

离心机:Allegra 64 型,美国 Beckman 公司;

氮吹仪:TTL-DC 型,联泰科技发展有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液配制

(1) 标准储备液:以甲醇为溶剂分别配制苦参碱、氧化苦参碱、苦参碱-D₃、氧化苦参碱-D₃ 标准储备液 (1 mg/mL),于-18 ℃避光保存。

(2) 混合标准使用液:取苦参碱和氧化苦参碱标准储备液,用 50% 的甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸) 配制,得到质量浓度分别为 10, 100 μg/L 的苦参碱和氧化苦参碱混合标准使用液。

(3) 内标使用液:取苦参碱-D₃ 和氧化苦参碱-D₃ 标准储备液,用 50% 甲醇溶液 (含 0.1% 甲酸) 配制,得到苦参碱-D₃ 质量浓度为 10 μg/mL,氧化苦参碱-D₃ 质量浓度为 1 μg/mL。

(4) 混合标准工作溶液:分别吸取 10 μg/L 的混合标准使用液 10, 50, 100 μL 及 100 μg/L 的混合标准使用液 50, 100, 200, 500, 800 μL 于样品瓶中,加内标使用液 10 μL,用含 0.1% 甲酸的甲醇溶液 (V_{甲酸}:V_{甲醇} 为 1:1) 定容至 1.0 mL,混匀。配制的混合标准工作溶液质量浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0, 80.0 μg/L。其中苦参碱-D₃ 质量浓度为 100 μg/L,氧化苦参碱-D₃ 质量浓度为 10 μg/L。

1.2.2 样品前处理 称取 0.5 g (精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 玻璃离心管中,加入 50 μL 内标混合使用液,加入 10 mL 含 0.2% 氨水的乙腈水溶液 (V_{氨水}:V_{乙腈} 为 4:1),涡旋 60 s,超声 10 min,加入 5 g 无水 Na₂SO₄,再次涡旋 2 min,离心 5 min (9 500 r/min, 4 ℃)。吸取 5.0 mL 上清液于 QuEChERS 净化管 1 中,涡旋 2 min,离心 5 min (5 000 r/min, 4 ℃)。将 2.00 mL 上述液体转移至另一支 10 mL 玻璃离心管中,氮吹近干 (40 ℃ 水浴),加入 1.0 mL 含 0.1% 甲酸的 50% 甲醇溶液溶解残渣,涡旋 1 min,过 0.22 μm 滤膜,上机测定。

1.2.3 液相色谱条件 色谱柱为 Kinetex® 2.6 μm Biphenyl 100 Å (100 mm×3.0 mm) 或等效柱;柱温 35 ℃;流动相 A 泵为水相 (0.1% 甲酸),B 泵为甲醇相 (0.1% 甲酸),流速 0.35 mL/min;进样量 5 μL;洗脱程序见表 1。

表 1 流动相配比及洗脱条件

Table 1 Mobile phase ratio and elution conditions

保留时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	95	5
1.0	60	40
6.0	15	85
6.1	5	95
8.0	5	95
8.1	95	5
11.0	95	5

1.2.4 质谱条件 电离方式为电喷雾离子源正离子模式,多反应监测模式采集;电喷雾电压 5 500 V;气帘气压力 207 kPa;辅助气压力 483 kPa;雾化气压力 345 kPa;离子源温度 500 ℃;碰撞气 6 mL/min;离子对、保留时间等参数见表 2。

1.2.5 线性范围测定 按优化后的参数和条件对标准工作液系列进行测定,以苦参碱标准溶液中待测组分峰面积与相应氧化苦参碱内标物峰面积的比值为纵坐标,苦参碱标准溶液中待测组分浓度与相应氧化苦参碱内标物浓度的比值为横坐标,绘制内标一校准工作曲线。

表 2 去簇电压、离子对及碰撞能量值[†]

Table 2 Declustering voltage, ion pairs, and collision energy values

化合物	保留时间/min	母离子(<i>m/z</i>)	产物离子(<i>m/z</i>)	驻留时间/ms	去簇电压/V	碰撞能量/eV
苦参碱	2.76	249.2	148.3 [*]	100.0	100.0	42
			150.3	100.0	100.0	42
苦参碱-D ₃	2.75	252.2	151.3	100.0	90.0	47
氧化苦参碱	2.95	265.2	247.3 [*]	100.0	89.0	35
			148.2	100.0	89.0	40
氧化苦参碱-D ₃	2.93	268.2	250.3	100.0	80.0	39

† “*”为定量离子。

1.2.6 定量限及检出限测定 向基质中添加一定浓度的目标物及内标物,以 3 倍信噪比(*S/N* = 3)对应的目标物浓度计算检出限,以 10 倍信噪比(*S/N* = 10)对应的目标物浓度计算定量限。

1.2.7 回收率和精密度测定 向基质中定量添加目标物及内标物,按建立的方法测定 6 次,并计算方法回收率和精密度。

2 结果与分析

2.1 前处理条件优化

2.1.1 提取溶剂选择 因苦参碱和氧化苦参碱为碱性水溶性化合物^[23],考虑茶叶基质(含鞣酸等酸性物质)的特殊性,仅对中性 and 碱性提取体系进行考察。分别对水复溶+1%氨水乙腈提取、水复溶+含 0.2%氨水的乙腈水溶液(*V*_{氨水}:*V*_{乙腈}为 4:1)提取和直接用含 0.2%氨水的乙腈水溶液(*V*_{氨水}:*V*_{乙腈}为 4:1)提取 3 种方式进行回收率考察。试验发现,直接用 80%乙腈水溶液(含 0.2%氨水)对茶叶样品进行提取的回收率最高,可能是水的前期参与会使茶叶溶出大量的酸性物质,这些酸性物质会与苦参碱发生反应^[25],导致回收率较低;但直接用 80%乙腈水溶液(含 0.2%氨水)提取时,因过量的氨水可以中和茶叶基质中的酸性物质,保护了苦参碱,从而有利于提取效率的提升。当直接用 80%乙腈水溶液(含 0.2%氨水)提取时,苦参碱回收率为 93.8%~103.7%,氧化苦参碱回收率为 92.0%~104.7%,结果均满意。

2.1.2 净化方法优化 分别选用无水硫酸钠和 QuEChERS 盐为提取盐,用 80%乙腈水溶液(含 0.2%氨水)对加标样品进行提取,选择 QuEChERS 净化管 1、QuEChERS 净化管 2 进行净化,考察净化方式对回收率的影响。由表 3 可知,当以无水硫酸钠为提取盐

表 3 净化方法对回收率的影响

Table 3 Effect of different purification methods on recovery rate

净化方法	苦参碱	氧化苦参碱
QuEChERS 提取盐+QuEChERS 净化管 2	33	20
无水硫酸钠+QuEChERS 净化管 2	42	28
无水硫酸钠+QuEChERS 净化管 1	86	85
QuEChERS 提取盐+QuEChERS 净化管 1	93	87

QuEChERS 净化管 1 净化时,苦参碱和氧化苦参碱的回收率较好,其余组合回收率均较低,可能是 QuEChERS 净化管 2 中大量的石墨化炭黑(GCB)对苦参碱和氧化苦参碱有较强的吸附^[24],导致苦参碱和氧化苦参碱的回收率偏低。

2.2 仪器条件优化

2.2.1 色谱条件优化 分别以 0.1%甲酸水—甲醇、0.1%甲酸水—0.1%甲酸—甲醇、0.1%甲酸水—0.1%甲酸—乙腈、5 mmol/L 甲酸铵溶液(含 0.1%甲酸)—0.1%甲酸—甲醇为流动相,考察不同配比的流动相对目标物的洗脱效果,结果见表 4。由表 4 可知,以甲醇为主体的流动相使得苦参碱和氧化苦参碱的响应值和分离效果均较好,且甲酸浓度增加后,响应效果更显著;甲酸铵的存在同样能得到较高的响应值和较好的分离效果,但从配制便捷的角度考虑,优先选择 0.1%甲酸水—0.1%甲酸—甲醇为流动相。

2.2.2 质谱条件优化 按试验条件进样分析,进一步验证所选离子对的响应值和稳定性,最终确定了 4 种目标物的离子对,苦参碱和氧化苦参碱及内标物溶液的 MRM 色谱图如图 1 所示。

表 4 流动相对苦参碱和氧化苦参碱响应值的影响
Table 4 Effects of different flow phases on the response values of matrine and oxymatrine

流动相	苦参碱	氧化苦参碱
0.1%甲酸水—甲醇	1.755×10^5	2.171×10^5
0.1%甲酸水—0.1%甲酸—甲醇	1.927×10^5	2.420×10^5
0.1%甲酸水—0.1%甲酸—乙腈	1.019×10^5	1.289×10^5
5 mmol/L 甲酸铵溶液(含 0.1%甲酸)—0.1%甲酸—甲醇	1.904×10^5	2.644×10^5

2.3 方法的校准曲线和检出限

由表 5 可知,苦参碱和氧化苦参碱在 0.1~80.0 ng/mL 质量浓度范围内线性关系良好,相关系数均>0.999 6。以 3 倍信噪比($S/N=3$)对应的加标量为检出限,10 倍信噪比(以 $S/N=10$)对应的加标量为定量限,测得苦参碱和氧化苦参碱的检出限均为 1.0 $\mu\text{g/kg}$,定量限均为 3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 方法的精密度和加标回收率

茶叶样品按 5 个浓度水平加标,分别测定 6 次,其回收率及相对标准偏差见表 6。由表 6 可知,苦参碱的相对

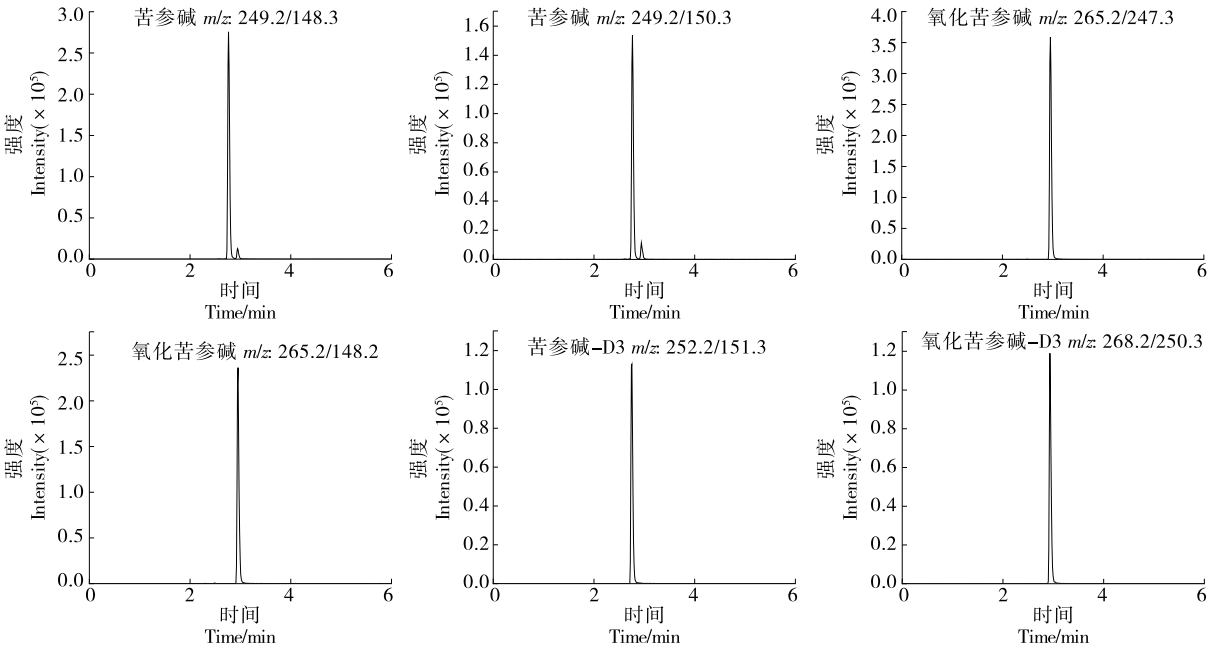


图 1 苦参碱、氧化苦参碱及内标物的 MRM 色谱图
Figure 1 Multi reaction monitoring chromatograms of matrine, oxymatrine and their isotope internal standard solutions (50 ng/mL)

表 5 校准曲线及线性范围 Table 5 Calibration curve and linear range				
目标物	出峰时间/min	回归方程	相关系数	线性范围/(ng · mL ⁻¹)
苦参碱	2.76	$Y=4.313\ 49x+0.180\ 63$	0.999 67	0.1~80.0
氧化苦参碱	2.95	$Y=0.640\ 38x+0.001\ 20$	0.999 61	0.1~80.0

标准偏差为 1.7%~4.8%,回收率为 93.8%~103.7%;氧化苦参碱的相对标准偏差为 2.1%~5.3%,回收率为 92.0%~104.7%;均满足 GB/T 27404—2008 的要求,说明试验方法准确可靠。

2.5 样品测试

对采购的 16 种不同年份、不同季节的六堡茶进行测定,结果显示,苦参碱和氧化苦参碱均未检出,说明在苦参碱和氧化苦参碱类生物类农药考察中,六堡茶具有较高的安全性。

3 结论

通过对色谱、质谱条件及样品前处理过程的不断优化,建立了一种内标法测定六堡茶中苦参碱和氧化苦参碱残留量的方法。该方法缩短了茶叶中苦参碱和氧化苦参碱的前处理周期,提高了检测效率,且该方法具有良好的线性范围和较高的回收率,灵敏度、准确度、精密度均满足 GB/T 27404—2008 要求。对市售六堡茶进行摸底,结果显示六堡茶中均未检出苦参碱和氧化苦参碱。后续

表 6 精密度及回收率结果

Table 6 Precision and recovery measurement results ($n=6$)

目标物	本底值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均检出量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	回收率/%	相对标准偏差/%
苦参碱	0.0	1	0.94	94.0	4.0
	0.0	5	5.12	102.4	3.2
	0.0	10	10.37	103.7	4.8
	0.0	50	46.88	93.8	1.7
	0.0	100	103.01	103.0	2.9
氧化苦参碱	0.0	1	0.92	92.0	4.2
	0.0	5	5.23	104.6	4.9
	0.0	10	9.82	98.2	5.3
	0.0	50	52.34	104.7	3.8
	0.0	100	102.45	102.4	2.1

将以六大茶类为研究对象,确认该方法在六大茶类中的适用性,同时对市售六大茶类在施用苦参碱和氧化苦参碱杀虫剂的安全性进行考察,以期该方法有更广泛的适用性。

参考文献

[1] 张勇. 安徽省郎溪县茶树病虫害统防统治与绿色防控融合示范研究[J]. 农家参谋, 2022(17): 58-60.

ZHANG Y. Demonstration study on the integration of integrated control and green control of tea plant diseases and pests in Langxi County, Anhui Province[J]. The Farmers Consultant, 2022(17): 58-60.

[2] 汪敏. 茶树病虫害检测及防治信息挖掘与可视化分析[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2020: 1-3.

WANG M. Tea tree diseases and insect pests detection and control information mining and visual analysis [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2020: 1-3.

[3] 陈文义. 常宁市茶树病虫害综合防治系统研究与设计[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2019: 1-6.

CHEN W Y. Research and design of integrated pest control system for tea plant in Changning city [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2019: 1-6.

[4] 程长松, 饶漾萍, 李罡, 等. 性引诱剂与苦参碱组合防治茶毛虫效果[J]. 湖北植保, 2022(1): 30-32.

CHENG C S, RAO Y P, LI Z, et al. Effect of sex attractant combined with matrine on controlling tea caterpillar[J]. Hubei Plant Protection, 2022(1): 30-32.

[5] 吴庆丽, 秦刚, 黄艳飞, 等. 3种植物源农药对茶尺蠖的防治效果[J]. 农药, 2020, 59(5): 379-381.

WU Q L, QIN G, HUANG Y F, et al. Efficacy of three botanical insecticides against ectropis oblique prout[J]. Agrochemicals, 2020, 59(5): 379-381.

[6] 龙同, 乐群芬, 杨国琼, 等. 几种杀虫剂对茶丽纹象甲的室内、田间药效比较试验[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(24): 109-112.

LONG T, LE Q F, YANG G Q, et al. The laboratory and field comparative effects of several pesticides against myllocerinus aurolineatus[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2019, 58(24): 109-112.

[7] 王礼中, 姚惠明, 唐美君, 等. 几种新药剂对茶叶瘦螨的防治效果[J]. 中国茶业, 2022, 44(2): 56-58.

WANG L Z, YAO H M, TANG M J, et al. The control effects of several new pesticides on calacarus carinatus[J]. China Tea, 2022, 44(2): 56-58.

[8] HOU R Y, JIAO W T, QIAN X S, et al. Effective extraction method for determination of neonicotinoid residues in tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(51): 12 565-12 571.

[9] LI S C, LU M, SUN Z Q, et al. Optimization of osthole in the lactone ring: Structural elucidation, pesticidal activities, and control efficiency of osthole ester derivatives[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(23): 6 465-6 474.

[10] YAN S, HU Q, JIANG Q H, et al. Simple osthole/nanocarrier pesticide efficiently controls both pests and diseases fulfilling the need of green production of strawberry[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(30): 36 350-36 360.

[11] ISMAN M. Botanical insecticides: A global perspective[J]. ACS Symp, 2014, 1 172: 21-30.

[12] BLOOMQUIST J, JIANG S Y, JENNINA T W, et al. Insecticidal activity and physiological actions of matrine, a plant natural product[J]. Advances in the Biorational Control of Medical and Veterinary Pests, 2018, 1 289: 175-186.

[13] XU H, XU M, SUN Z Q, et al. Preparation of matrinic/oxymatrinic amide derivatives as insecticidal/ acaricidal agents and study on the mechanisms of action against tetranychus cinnabarinus [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 12 182-12 190.

[14] ZOU J B, ZHAO L H, YI P, et al. Quinolizidine alkaloids with antiviral and insecticidal activities from the seeds of sophora tonkinensis gagnep[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,

- 2020, 68(50): 15 015-15 026.
- [15] PAN Q M, LI Y H, HUA J, et al. Antiviral matrine-type alkaloids from the rhizomes of *sophora tonkinensis*[J]. *Journal of Natural Products*, 2015, 78(7): 1 683-1 688.
- [16] 郭秋平, 金若敏. 苦参碱和氧化苦参碱致小鼠肝毒性比较[J]. *中国药理学与毒理学志*, 2016, 30(7): 736-740.
- GUO Q P, JIN R M. Comparison of liver toxicity of matrine and oxymatrine in mice[J]. *Chin J Pharmacol Toxicol*, 2016, 30(7): 736-740.
- [17] 赵岩, 杨丹, 邸子真, 等. LC-MS/MS 法测定苦参提取物中苦参碱和氧化苦参碱的质量浓度[J]. *现代生物医学进展*, 2021, 21(14): 2 792-2 796.
- ZHAO Y, YANG D, DI Z Z, et al. LC-MS/MS determination of the concentration for matrine and oxymatrine in *sophora flavescens* extract[J]. *Progress in Modern Biomedicine*, 2021, 21(14): 2 792-2 796.
- [18] 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 Y M, QIN D M, et al. Residue detection and degradation of matrine in cucumber and soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(4): 686-691.
- [19] 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): 131-135.
- MEN L, ZHANG M Y, HU W Z. Simultaneous determination of cytosine, matrine, sophocarpine and quercitrin in Fufang Muji granules by HPLC [J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2020, 37(2): 131-135.
- [20] 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): 1 031-1 037.
- WU H Q, ZHANG C H, HUANG X L, et al. Simultaneous determination of 15 toxic alkaloids in urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2013, 32(9): 1 031-1 037.
- [21] 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): 1 162-1 167.
- CHEN H P, LIU X, WANG Q H, et al. Determination of matrine residue in tea using liquid chromatography-tandem mass spectrometry or gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2010, 29(12): 1 162-1 167.
- [22] 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 L Q. Determination of nine botanical pesticide residues in tea by UHPLC-MS/MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(5): 490-501.
- [23] 荆辉华, 向俊, 蒋登辉, 等. 蜂蜜中苦参碱与氧化苦参碱的快速检测[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 57-63.
- JING H H, XIANG J, JIANG D H, et al. Rapid determination of matrine and oxymatrine in honey[J]. *Food & Machinery*, 2022, 38(7): 57-63.
- [24] 李丽. 液相色谱串联质谱仪测定有机茶叶中的苦参碱与氧化苦参碱[J]. *化工设计通讯*, 2022, 48(1): 96-99.
- LI L. Determination of matrine and oxymatrine in organic tea by liquid chromatography coupled with mass spectrometer [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2022, 48(1): 96-99.
- [25] 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 P L, QIAN Y, WEI Y B, et al. Determination of matrine residues in citrus and soil by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Zhejiang Agricultural Science*, 2018, 59(3): 501-503.
- [26] 刘颖, 石璐, 魏永辉, 等. 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[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(9): 2 871-2 878.
- LIU Y, SHI L, WEI Y H, et al. Determination of matrine residues in vegetables and fruits by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(9): 2 871-2 878.

(上接第 88 页)

- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 食品中诱惑红、酸性红、亮蓝、日落黄的含量检测 高效液相色谱法: SN/T 1743—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Determination of allure red AC, carmosine, brilliant blue FCF, sunset yellow FCF in food: High performance liquid chromatographic method: SN/T 1743—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.

- [14] 陈洁. 高效液相色谱法测定市售自制饮料中多种色素、防腐剂及甜味剂[J]. *中国食品添加剂*, 2021, 32(1): 92-95.
- CHEN J. Simultaneous determination of various pigments, preservatives and sweeteners in vendor-made beverages by HPLC [J]. *China Food Additives*, 2021, 32(1): 92-95.
- [15] 吕小丽, 朱春燕, 陈林, 等. HPLC 法测定果汁和葡萄酒中的三种红色合成着色剂[J]. *食品工业*, 2020, 41(6): 299-302.
- LU X L, ZHU C Y, CHEN L, et al. Determination of three red synthetic pigments in juice and wine by HPLC[J]. *Food Industry*, 2020, 41(6): 299-302.