

苦参碱在黄瓜和土壤中的检测方法及其残留动态研究

孙 扬¹, 徐应明¹, 秦冬梅², 秦 旭¹, 戴晓华¹

(1.农业部环境保护科研监测所污染防治研究室, 天津 300191; 2.农业部农药检定所残留室, 北京 100026)

摘 要:为了解苦参碱在黄瓜和土壤中的残留状况及消解动态,建立了苦参碱在黄瓜和土壤中的气相色谱分析方法,并在天津和安徽两地开展了为期两年的苦参碱在黄瓜和土壤中残留状况和消解动态规律田间试验研究。结果表明,采用无水乙醇超声提取黄瓜和土壤中的苦参碱,使用大孔吸附树脂净化,甲醇定容,气相色谱带氮磷检测器(NPD)进行测定,外标法定量,在 0.25~1.0 mg·kg⁻¹ 添加水平范围内,苦参碱在黄瓜和土壤中的平均回收率为 78.32%~98.06%,变异系数为 3.72%~7.44%;黄瓜和土壤中苦参碱的最小检出量均为 1.36×10⁻¹² g,最低检出浓度为 0.004 mg·kg⁻¹(黄瓜)、0.008 mg·kg⁻¹(土壤)。田间试验结果表明,苦参碱在黄瓜和土壤中的残留消解动态符合方程 $C_t=C_0e^{-kt}$;苦参碱在黄瓜和土壤中的降解半衰期分别为 5.19~7.24 d 和 6.70~9.18 d。在黄瓜中施用 0.3%苦参碱乳油,其制剂施药量为 0.18~0.27 g·m⁻²,施药 3~4 次,两次施药间隔期为 7 d,距收获期为 1 d 时,苦参碱在黄瓜中的残留量为 0.125 6~1.207 1 mg·kg⁻¹,土壤中的残留量为 0.045 0~0.183 7 mg·kg⁻¹。目前,国内外尚无苦参碱在黄瓜中最大残留限量标准,该试验研究成果为 0.3%苦参碱乳油在黄瓜上的登记、安全使用规则的制定提供了重要的科学依据,对保护农业环境、保障人体健康具有重要的意义。

关键词:苦参碱;黄瓜;土壤;残留;气相色谱法

中图分类号:X592 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)04-0686-06

Residue Detection and Degradation of Matrine in Cucumber and Soil

SUN Yang¹, XU Ying-ming¹, QIN Dong-mei², QIN Xu¹, DAI Xiao-hua¹

(1. Department of Pollution Control, Institute of Agro-Environmental Protection, Ministry of Agriculture of China, Tianjin 300191, China;

2. Institute for the Control of Agrochemicals, Ministry of Agriculture, Beijing 100026, China)

Abstract: In order to know clear residue pollution and degradation trends of matrine in cucumber and soil, an analytical method of gas chromatography was established for determining matrine residue in soil and cucumber, and the residue and degradation of matrine were also investigated. Matrine residue was extracted by methanol, then extracted by dichloromethane, and determined by gas chromatography equipped with a NPD detector. The average recoveries of the matrine standards within a range of 78.32%~98.06% at three spiking levels from 0.25 to 1.0 mg·kg⁻¹ with their relative standard deviations of 3.72%~7.44% in soil and cucumber. Limit of detection was 1.36×10⁻¹² g and the lowest concentrations detected were 0.004 mg·kg⁻¹ in cucumber and 0.008 mg·kg⁻¹ in soil, respectively. An control and contrast trial experiments were done in Tianjin municipal and Anhui Province. The degradation of matrine in cucumber and soil could be described with equation: $C_t=C_0e^{-kt}$. The half-life of matrine turns to be 5.19~7.24 d in cucumber and 6.70~9.18 d in soil, respectively. According to the research, when 0.3% Matrine EC was applied three and four at an interval of 7 d with the dosages of 0.18~0.27 g·m⁻² during its whole culture process. At the 1st day after the last application, the final residues of the matrine were 0.125 6~1.207 1 mg·kg⁻¹ in cucumber and 0.045 0~0.183 7 mg·kg⁻¹ in soil. So far, MRLs is still no formulated about matrine in cucumber or related farm products at home and abroad, so the experimental results provide an important scientific data for register and secure application regulation formulate of 0.3% Matrine EC, and have an important effect for protect agricultural environment and human health.

Keywords: matrine; cucumber; soil; residue; gas chromatography

收稿日期:2009-08-13

基金项目:农业部农药残留试验项目资助

作者简介:孙 扬(1981—),男,硕士,助研,主要从事农药残留污染行为与分析技术研究。

通讯作者:徐应明 E-mail:ymxu1999@126.com

苦参(*Sophora flavescens* Ait),又名地槐、野槐,为豆科槐属落叶灌木,常见于沙地、山坡灌丛、草地,全国各地分布广泛。由于苦参本身可直接作为中草药临床应用,故其制剂对人、畜、环境安全,不伤害害虫天敌,有利于生态平衡。苦参碱是由苦参的根、茎等经严格的工艺提取得到的一种水溶性生物碱,一般为苦参总碱,成分主要有苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱、槐定碱等,其中以苦参碱和氧化苦参碱的含量最高。苦参碱作为一种天然植物源农药,为广谱性杀虫剂,具有胃毒和触杀作用,对蔬菜刺吸式口器昆虫蚜虫、鳞翅目昆虫菜青虫、茶毛虫、小菜蛾以及茶小绿叶蝉、白粉虱等都具有理想的防治效果,对蔬菜霜霉、疫病、炭疽病也有很好的防控作用。其作用机理为麻痹害虫神经中枢,继而使虫体蛋白质凝固,堵死虫体气孔,使害虫窒息而死。

目前,苦参生物碱产品登记在植物农药中属于热点产品,参与企业、产品登记数量均排序首位。据对农药产品登记动态资料统计,自1993年以来,全国16个省、市51家企业登记苦参碱产品,4家企业登记氧化苦参碱,登记产品61个。其中多数产品主要登记在瓜果、蔬菜、小麦、茶树等作物防治相关害虫,5个产品分别登记防治梨树黑星病、黄瓜霜霉病^[1]。主要制剂有0.3%苦参碱水剂、0.8%苦参碱内酯水剂、1%苦参碱溶液、1.1%苦参碱溶液、1.1%苦参碱粉剂等,这些植物源农药已被应用在农作物虫害防治中并取得了较好的防控效果。

苦参碱作为一种重要的中药材,对其原药中的含量分析^[2-5]和在中草药中的提取测定^[6-7]及在人和动物血浆中的含量分析^[8-10]已有较多报道,同时对农药制剂中苦参碱含量的测定也有研究报道^[11]。但有关苦参碱在环境样品和农作物中的残留分析方法目前国内尚未见公开报道,同时有关苦参碱农药在土壤和农作物上残留动态研究也未见国内外有相关研究报道。本文研究了苦参碱在黄瓜和土壤中的残留分析方法;同时通过田间试验,研究了0.3%苦参碱乳油在黄瓜上施用后,其有效成分苦参碱在黄瓜和土壤中的残留状况及其消解动态,为0.3%苦参碱乳油在黄瓜上的登记、安全使用规则及最大残留限量标准的制定提供了重要的科学依据,对保护农业环境、保障人体健康具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Aglient 7890 型气相色谱仪,带氮磷检测器(NPD)(美国安捷伦科技公司);HP-5 色谱柱,30.0 m×320 μm×0.25 μm;Heidolph LABOROTA 4000 型旋转蒸发器(德国海道尔夫公司);ZHWY-2102C 型调速多用振荡器(中国上海智诚分析仪器制造有限公司);T-25 basic ULTRA-TURRAX 高速植物组织捣碎机(德国IKA公司);MILLI-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

无水乙醇、无水硫酸钠、氯化钠均为分析纯;水为超纯水;D-101 大孔吸附树脂(粒径=0.3~1.0 mm,用2%NaOH 溶液浸泡过夜,再用乙醇浸洗3次,最后用蒸馏水洗去乙醇至无味);0.3%苦参碱乳油(石家庄植物研究所);苦参碱标准品(纯度≥97%,西安天园生物制剂厂)。

1.2 田间试验设计

试验点选在天津市西青区和安徽省合肥市郊区,北方试验田土壤属于粘壤土,南方试验田土壤属于潮土。试验分为3个处理,即空白对照、推荐剂量0.18 g·m⁻²(制剂量)和1.5倍推荐剂量0.27 g·m⁻²(制剂量),每个处理设3个重复,每个小区面积为20 m²,小区间设立保护行。土壤动态面积为10 m²,另设对照区。施药方法为兑水手动喷雾。

1.2.1 苦参碱在黄瓜上残留消解动态试验

在供试的黄瓜地里,设3个重复小区,每小区面积20 m²,小区之间设保护行。在黄瓜生长到成果的一半大小时,采用标记法,手动喷雾施药,施药剂量为0.27 g·m⁻²(制剂量)。在施药后1 h和1、3、7、14、21、28、35 d 每小区随机采集黄瓜2 kg,切碎混匀后按四分法留样200 g,-20℃低温保存待测。

1.2.2 苦参碱在土壤上残留消解动态试验

在试验地块附近选一10 m²表面平整、墒情适中的地块做土壤残留消解动态试验,与黄瓜上残留消解动态试验同时喷雾施药,施药剂量为0.27 g·m⁻²(制剂量)。在施药后1 h和1、3、7、14、21、28、35 d 随机取0~15 cm厚的表层土,去除杂物后混匀,按四分法分取200 g装袋,-20℃低温保存待测。

1.2.3 苦参碱在黄瓜和土壤上最终残留试验

在黄瓜生长初期,分别按照推荐剂量0.18 g·m⁻²(制剂量)和1.5倍推荐剂量0.27 g·m⁻²(制剂量)兑水手动喷雾3~4次,施药间隔期为7 d,小区面积20 m²,每个处理重复3次,小区间设立保护行,距最后一次施药1、3和7 d 每小区随机采集黄瓜2 kg,切碎,按

四分法留样 200 g;土壤取 0~15 cm 厚的表层土,随机采样混匀后,按照四分法留样 200 g,塑料袋封装、编号,-20 ℃低温保存待测。

1.2.4 空白对照小区

在远离试验区选定不施药的黄瓜地块作为对照区,分别采集黄瓜 2 kg 和土壤 2 kg,黄瓜切碎混匀,土壤去除杂物后混匀,按四分法各留样 200 g,塑料袋封装、编号,-20 ℃低温保存待测。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取

黄瓜样品:称取 20 g 于 250 mL 带塞磨口烧杯中,加入 60 mL 无水乙醇,在捣碎机上捣碎 2~3 min,超声提取 30 min。抽滤,用 10 mL 无水乙醇淋洗滤渣。将滤渣倒入 250 mL 带塞磨口烧杯中,加入 40 mL 无水乙醇,再次超声提取 15 min。抽滤,用 10 mL 无水乙醇洗涤滤渣 3 次,合并淋洗液于 250 mL 带塞磨口平底烧瓶中,45 ℃水浴中旋转蒸发浓缩至 3~4 mL,待净化。

土壤样品:称取 20 g 于 250 mL 带塞磨口烧杯中,分别加入 50 mL 水和 50 mL 乙醇,摇匀,用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调节 pH 值在 9.0~11.0 之间,浸渍过夜。30 ℃振荡 2 h,抽滤,用 15 mL 乙醇洗涤滤渣,45 ℃减压蒸去乙醇,待净化。

1.3.2 样品净化

采用大孔吸附树脂吸附法净化。向蒸去乙醇的残留液中加入 4 g 处理过的 D-101 大孔吸附树脂,添加重蒸水至 50 mL,振荡过夜。将水相和树脂全部倒入层析柱中,弃去水相。用 120 mL 乙醇分多次淋洗树脂,过无水硫酸钠柱脱水,收集淋洗液于 250 mL 带塞磨口烧杯中。在 50 ℃水浴中旋转蒸发浓缩至 1~2 mL,氮气吹干后用甲醇定容至 10 mL,待测。

1.3.3 添加回收率试验

分别称取 20 g 黄瓜样品和空白土壤于 250 mL 带塞磨口三角烧瓶中,分别向其中添加适量苦参碱标准溶液,使其添加水平分别为 0.25、0.5 和 1.0 mg·kg⁻¹,然后按照 1.3.1 和 1.3.2 中所述步骤进行提取、净化和色谱检测,并计算添加回收率。

1.3.4 气相色谱检测条件

HP-5 色谱柱,30 m×0.32 mm×0.25 μm;氮磷检测器(NPD);检测温度:进样口 250 ℃,检测器 310 ℃;柱温:120 ℃保持 0.5 min,8 ℃·min⁻¹ 升至 230 ℃(保持 4 min);气体流速:空气 60 mL·min⁻¹,氢气 3.0 mL·min⁻¹,氮气 5.0 mL·min⁻¹;进样量 2.0 μL。

2 结果与讨论

2.1 方法灵敏度、准确度及精密度

分别用甲醇配制 0.25、0.5、1.0、2.0 和 4.0 μg·mL⁻¹ 的 5 种不同浓度的苦参碱标准溶液,按上述色谱条件进行测定。根据峰面积与相应的进样量绘制标准曲线,得到回归方程为:

$$y=9.631\ 7x-0.489\ 2,R^2=0.999\ 6$$

表明苦参碱在 0.25~4.0 μg·mL⁻¹ 质量浓度范围内与峰面积呈良好的线性关系,能够满足外标法定量检测的要求。

添加回收实验表明,在 0.25~1.0 mg·kg⁻¹ 添加水平范围内,苦参碱在土壤和黄瓜中的添加回收率为 78.32%~98.06%,变异系数为 3.72%~7.44%(表 1)。可见本方法的准确度和精密度均符合国家农业行业标准《农药残留试验准则(NY/T 788—2004)》的要求,能够用于实际样本的残留检测分析。

采用最小检出量和最低检出浓度来表示本方法的灵敏度。其中,苦参碱在土壤和黄瓜中的最小检出量为 1.36×10⁻¹² g,最低检出浓度分别为 0.004 mg·kg⁻¹ (土壤)和 0.008 mg·kg⁻¹ (黄瓜)。

苦参碱在黄瓜和土壤中残留量的实测色谱图见图 1、图 2,对照样品的检测色谱图见图 3、图 4,黄瓜和土壤中苦参碱添加样品色谱图见图 5、图 6。由图 1、图 2 和图 5、图 6 可知,由于苦参碱是由中草药苦参的根、茎、叶、果实经乙醇等有机溶剂提取制成的一种生物碱,一般为苦参总碱,组成主要包括苦参碱、氧化苦参碱、槐果碱、氧化槐果碱、槐定碱等,成分比较复杂,且含量较低。所以,其色谱峰相对较弱,峰形尖锐度较差,但在目标农药色谱峰处没有明显干扰存在,有利于对样品中苦参碱的定量测定。

2.2 苦参碱在黄瓜和土壤中的消解动态研究

根据田间试验设计,在黄瓜和土壤中施用 0.3%

表 1 苦参碱在土壤和黄瓜中的添加回收率
Table 1 Recoveries of matrine in cucumber and soil samples

样品	添加浓度/ mg·kg ⁻¹	回收率/%					平均回 收率/%	变异系 数/%
		1	2	3	4	5		
黄瓜	0.25	85.66	82.35	79.76	86.41	78.32	82.50	4.30
	0.5	88.91	84.37	91.20	86.44	92.37	88.66	3.72
	1.0	92.17	87.34	93.18	85.16	88.65	89.30	3.74
土壤	0.25	80.28	87.32	95.14	81.67	81.09	85.10	7.36
	0.5	82.18	81.09	79.28	91.37	83.35	83.45	5.60
	1.0	97.53	89.67	81.34	92.50	98.06	91.82	7.44

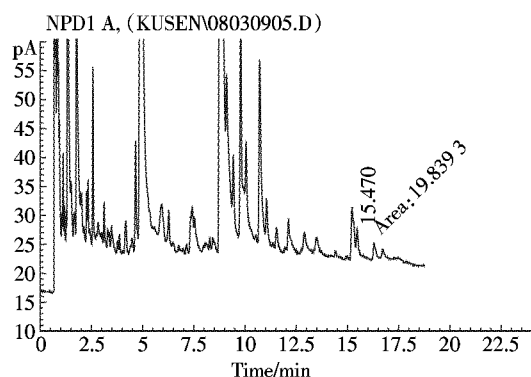


图1 黄瓜样品色谱图

Figure 1 Chromatogram of cucumber sample

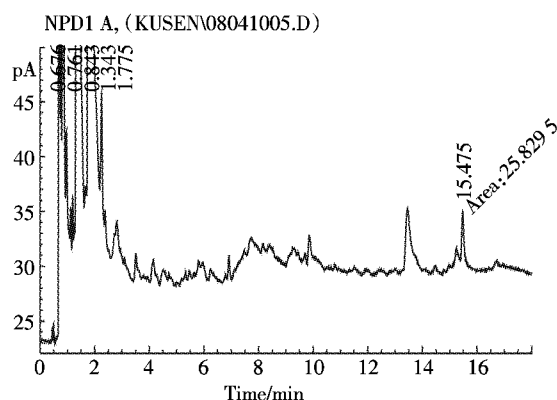


图2 土壤样品色谱图

Figure 2 Chromatogram of soil sample

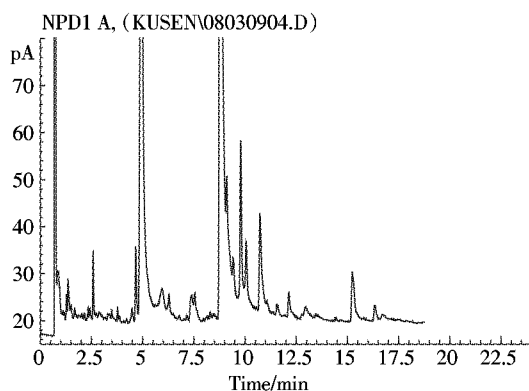


图3 黄瓜对照样品的气相色谱图

Figure 3 Chromatogram of control cucumber

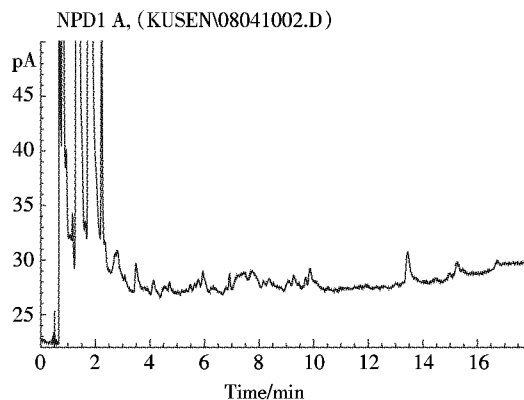


图4 土壤对照样品的气相色谱图

Figure 4 Chromatogram of control soil

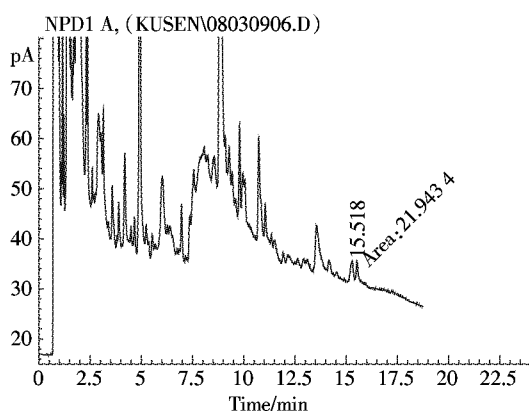


图5 黄瓜添加样品的气相色谱图

Figure 5 Chromatogram of cucumber added matrine

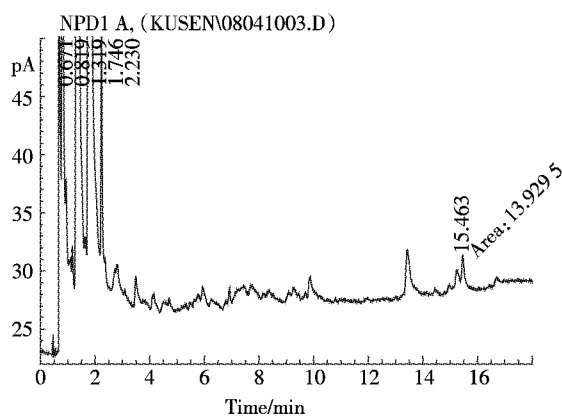


图6 土壤添加样品的气相色谱图

Figure 6 Chromatogram of soil added matrine

苦参碱乳油,试验结果见表2。由表2可知,在相同施药剂量 $0.27 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 情况下,苦参碱在黄瓜中的原始沉积量明显大于土壤中的原始沉积量。苦参碱在黄瓜和土壤中的残留量随时间的延长明显降低,在施药 28 d 后,苦参碱在黄瓜中的消解率达到 94.74%~98.70%,土壤中的消解率达到 91.24%~100%。

将表2中数据进行统计分析,结果列于表3。可

见,苦参碱在黄瓜及土壤中残留量的消解动态规律均符合一级动力学关系,苦参碱乳油在黄瓜中的半衰期为 5.19~7.24 d,相关系数(R^2)为 0.985 5~0.992 8;在土壤中的半衰期为 6.70~9.18 d,相关系数(R^2)为 0.985 5~0.992 8。说明苦参碱在黄瓜和土壤中消解速率较快,属于易降解农药,不易形成持久性残留。

从天津和安徽两地的试验结果可以看出,苦参碱

表 2 苦参碱在黄瓜和土壤中的消解动态
Table 2 Degradation dynamics of matrine in cucumber and soil

地点	施药后 时间	黄瓜		土壤	
		含量/mg·kg ⁻¹	消失率/%	含量/mg·kg ⁻¹	消失率/%
天津	1 h	2.091 7	—	0.171 2	—
	1 d	1.422 4	32.06	0.125 3	26.99
	3 d	1.120 9	46.41	0.076 2	55.61
	7 d	1.007 1	52.15	0.056 0	67.29
	14 d	0.511 8	75.60	0.050 7	70.79
	21 d	0.191 6	90.91	0.037 1	78.39
	28 d	0.113 5	94.74	0.015 0	91.24
	35 d	0.072 1	96.65	0.008 2	95.33
安徽	1 h	1.780 4	—	0.151 3	—
	1 d	1.121 7	37.00	0.090 7	39.53
	3 d	0.673 4	62.18	0.065 6	56.27
	7 d	0.261 5	85.31	0.033 1	77.93
	14 d	0.180 9	89.84	0.014 2	90.53
	21 d	0.063 2	96.45	0.009 1	93.93
	28 d	0.023 1	98.70	ND	100
	35 d	0.014 1	99.21	ND	100

注:“ND”表示样品中苦参碱含量低于方法最低检出浓度。

表 3 苦参碱在黄瓜和黄瓜地土壤中的残留消解动态方程
Table 3 Degradation dynamics equation of matrine in
cucumber and soil

地点	作物	消解动态方程	相关系数	半衰期/d
天津	黄瓜	$C_t=1.740\ 3e^{-0.095\ 7t}$	0.992 8	7.24
	土壤	$C_t=0.128\ 8e^{-0.075\ 5t}$	0.971 9	9.18
安徽	黄瓜	$C_t=1.124\ 0e^{-0.133\ 6t}$	0.985 5	5.19
	土壤	$C_t=0.092\ 1e^{-0.103\ 4t}$	0.977 2	6.70

在黄瓜和土壤中的降解速率较快,其中天津试验黄瓜中苦参碱消解速率比土壤中快,而在安徽合肥地区,苦参碱在黄瓜和土壤中的消解速率无明显区别。苦参碱作为一种植物源农药,在黄瓜和土壤中的消解速率受土壤和试验地环境条件等因素影响较大,其中又以当地温度、光照时间和强度、降雨量等影响最为明显。但从表 2 数据可以看出,两地苦参碱在黄瓜和土壤中的消解速率基本一致。

2.3 苦参碱在黄瓜和土壤中的最终残留研究

按照田间试验设计方案,0.3%苦参碱乳油在黄瓜上的施药浓度分别为推荐剂量 0.18 g·m⁻²(制剂量)和 1.5 倍推荐剂量 0.27 g·m⁻²(制剂量),施药 3~4 次,在黄瓜生长初期手动喷雾施药。距最后一次施药 1 d 时,黄瓜中苦参碱最高残留量为 1.207 1 mg·kg⁻¹,黄瓜地土壤中苦参碱最高残留量为 0.183 7 mg·kg⁻¹;距黄瓜最后一次施药 3 d 时,黄瓜中苦参碱最高残留量

表 4 苦参碱在黄瓜和黄瓜地土壤中的最终残留
Table 4 Final residue of matrine in cucumber and soil

年份	施药剂 量/g·m ⁻²	施药 次数	末次施药 距采样期/ d	天津		安徽	
				黄瓜/ mg·kg ⁻¹	土壤/ mg·kg ⁻¹	黄瓜/ mg·kg ⁻¹	土壤/ mg·kg ⁻¹
2007	0.18	3	1	0.125 6	0.130 4	0.672 0	0.071 8
			3	0.034 4	0.033 5	0.079 4	0.030 5
			7	0.021 3	0.017 0	0.016 1	ND
		4	1	0.264 2	0.124 7	0.937 9	0.096 5
			3	0.062 8	0.049 5	0.211 7	0.047 6
			7	0.036 7	0.022 7	0.025 3	ND
	0.27	3	1	0.495 3	0.130 7	1.077 1	0.114 9
			3	0.100 7	0.067 9	0.185 3	0.048 7
			7	0.032 0	0.017 8	0.031 1	0.010 4
		4	1	0.745 3	0.183 7	1.207 1	0.138 7
			3	0.157 6	0.118 1	0.245 1	0.088 5
			7	0.041 5	0.040 8	0.048 3	0.012 7
2008	0.18	3	1	0.222 9	0.057 4	0.128 3	0.045 0
			3	0.058 3	0.016 8	0.025 5	0.018 3
			7	0.009 0	ND	ND	ND
		4	1	0.357 6	0.062 2	0.201 4	0.054 6
			3	0.086 1	0.020 3	0.036 6	0.019 7
			7	0.015 3	ND	0.011 7	ND
	0.27	3	1	0.405 6	0.075 6	0.264 8	0.079 0
			3	0.118 8	0.033 9	0.065 5	0.029 4
			7	0.018 1	ND	0.020 1	ND
		4	1	0.527 8	0.105 9	0.396 6	0.109 7
			3	0.213 9	0.068 5	0.088 3	0.047 1
			7	0.046 5	0.009 2	0.032 4	ND

为 0.245 1 mg·kg⁻¹,黄瓜地土壤中苦参碱最高残留量为 0.118 1 mg·kg⁻¹;距黄瓜最后一次施药 7 d 时,黄瓜中苦参碱最高残留量为 0.048 3 mg·kg⁻¹,黄瓜地土壤中苦参碱最高残留量为 0.040 8 mg·kg⁻¹。试验结果表明,苦参碱在黄瓜和黄瓜地土壤中的残留量随施药剂量、施药次数的增加而增加,随采收期的延长而逐渐减少。

3 结论

本文建立了苦参碱在黄瓜和土壤中的残留分析方法,研究了其残留消解动态和最终残留状况。结果表明,采用无水乙醇超声提取黄瓜和土壤中的苦参碱,使用大孔吸附树脂净化,甲醇定容,气相色谱带氮磷检测器(NPD)进行测定,外标法定量,在 0.25~1.0 mg·kg⁻¹ 添加水平范围内,苦参碱在黄瓜和土壤中的平均回收率为 78.32%~98.06%,变异系数为 3.72%~7.44%;黄瓜和土壤中苦参碱的最小检出量均为

1.36×10^{-12} g, 最低检出浓度为 $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (黄瓜) 和 $0.008 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (土壤)。该方法具有重现性好、准确度高、简便、快速的特点, 添加回收率及检出限均能满足农药残留分析的要求。

田间消解动态试验结果表明, 0.3% 苦参碱乳油按照 1.5 倍推荐剂量 $0.27 \text{ g 制剂} \cdot \text{m}^{-2}$, 在黄瓜生长到成果的一半大小时, 喷雾施药 1 次, 苦参碱在黄瓜和土壤中的原始沉积量分别为 $1.7804 \sim 2.0917 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.1513 \sim 0.1712 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。苦参碱在黄瓜和土壤中残留消解动态规律符合方程 $C_t = C_0 e^{-kt}$, 消解速率较快, 其消解半衰期分别为 $5.19 \sim 7.24 \text{ d}$ 和 $6.70 \sim 9.18 \text{ d}$ 。最终残留试验结果表明, 在黄瓜上按推荐施药制剂量和 1.5 倍推荐剂量手动喷雾施药处理 3~4 次, 施药剂量为 $0.18 \sim 0.27 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 两次施药间隔为 7 d, 距黄瓜最后一次施药 1 d 时, 两年两地黄瓜中苦参碱残留量分别为 $0.1256 \sim 1.2071 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 土壤中苦参碱最高残留量分别为 $0.0450 \sim 0.1837 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

目前, 国内外尚无苦参碱在黄瓜及其他农作物上最大残留限量标准, 本试验的完成为 0.3% 苦参碱乳油在黄瓜上的登记及其在黄瓜上安全合理使用准则和最大残留限量标准的制定提供了重要的科学依据, 对保护农业环境, 促进农产品的安全生产, 保障人体健康具有重要意义。

参考文献:

- [1] 付颖, 王常波, 叶非. 我国苦参碱农药研究应用概况[J]. 农药科学与管理, 2005, 26(12): 30-33.
FU Ying, WANG Chang-bo, YE Fei. The application of *Sophora flavescens* Ait. alkaloids in China[J]. *Pesticide Science and Administration*, 2005, 26(12): 30-33.
- [2] 刘保峰, 魏金旺. 气相色谱法分析苦参碱[J]. 农药科学与管理, 1998(增刊): 4, 16.
LIU Bao-feng, WEI Jin-wang. Determination of oxymatrine by capillary GC[J]. *Pesticide Science and Administration*, 1998(Suppl): 4, 16.
- [3] 白小红, 杨雪, 陈璇, 等. 液相微萃取后萃取—高效液相色谱法测定氧化苦参碱和苦参碱[J]. 分析化学, 2008, 36(2): 182-186.
BAI Xiao-hong, YANG Xue, CHEN Xuan, et al. Determination of oxymatrine and matrine by liquid phase microextraction with back extraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 36(2): 182-186.
- [4] 田娟, 王维皓, 高慧敏, 等. HPLC 测定复方注射液中苦参碱、槐定碱和氧化苦参碱的含量[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(3): 222-224.
TIAN Juan, WANG Wei-hao, GAO Hui-min, et al. Determination of matrine and oxymatrine in *Sophora flavescens* by HPLC[J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2006, 12(2): 23-24.
- [5] 吴迪, 梁健, 廉建伟, 等. RP-HPLC 法同时测定复方苦参注射液中氧化槐果碱、氧化苦参碱和苦参碱的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2006, 23(4): 220-223.
WU Di, LIANG Jian, LIAN Jian-wei, et al. Simultaneous RP-HPLC determination of oxysophocarpine oxymatrine and matrine in compound KuShen injection[J]. *Journal of Shenyang Pharmaceutical University*, 2006, 23(4): 220-223.
- [6] 赵莉, 张劲. 高效液相色谱法测定山豆根中苦参碱含量的研究[J]. 西南民族学院学报(自然科学版), 2003, 29(2): 171-173.
ZHAO Li, ZHANG Jin. Research on content of matrine in sophore tonkinensis gapnep by HPLC[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities • Natural Science Edition*, 2003, 29(2): 171-173.
- [7] 盛龙生, 王颖, 马仁玲, 等. 液相色谱/光电二极管阵列检测/质谱联用技术在中药分析中的应用[J]. 色谱, 2003, 21(6): 549-553.
SHENG Long-sheng, WANG Ying, MA Ren-ling, et al. Applications of liquid chromatography/photodiode array detection/mass spectrometry for analysis of Chinese traditional medicines[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2003, 21(6): 549-553.
- [8] Yumin Li, Guangtao Min, Qunji Xue, et al. High-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of sophoridine and matrine in rat plasma[J]. *Biomed Chromatogr*, 2004, 18: 619-624.
- [9] Yiqi Wang, Yuanyuan Ma, Xiaohong Li, et al. Simultaneous determination and pharmacokinetic study of oxymatrine and matrine in beagle dog plasma after oral administration of Kushen formula granule, oxymatrine and matrine by LC-MS/MS[J]. *Biomed Chromatogr*, 2007, 21: 876-882.
- [10] Xiao-Lin Zhanga, Hong-Rong Xua, Wei-Li Chen, et al. Matrine determination and pharmacokinetics in human plasma using LC/MS/MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2009, 877: 3253-3256.
- [11] 张琦. 高效液相色谱法测定植物源农药制剂中的苦参碱[J]. 西南民族学院学报(自然科学版), 2007, 33(2): 330-332.
ZHANG Qi. HPLC determination of matrine in botanical; Pesticide formulations[J]. *Journal of Southwest University for Nationalities • Natural Science Edition*, 2007, 33(2): 330-332.