

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

陈妍

(商丘职业技术学院, 河南 商丘 476000)

摘要: 采用 PSA 固相萃取-高效液相色谱(HPLC)法, 研究了露地和大棚条件下 1.5% 苦参·蛇床素水剂在番茄和土壤中的消解动态及最终残留, 为番茄栽培中农药的安全使用提供参考。结果表明, 2 种栽培模式下苦参碱和蛇床子素的消解半衰期分别为 5.18~6.70 d(番茄)、7.45~8.08 d(土壤)和 1.70~1.99 d(番茄)、2.30~2.67 d(土壤)。距末次施药后 1、3、7 d 采样, 苦参碱在番茄中的残留量为 ND~0.427 4 mg/kg(露地)、0.010 2~0.522 8 mg/kg(大棚); 蛇床子素在番茄中的残留量为 ND~0.388 7 mg/kg(露地)、ND~0.395 2 mg/kg(大棚)。苦参碱和蛇床子素均属易降解农药, 二者在大棚番茄和土壤中的消解半衰期均长于其在露地。在相同施药剂量、次数和采收间隔期下, 除个别情况外, 苦参碱和蛇床子素在大棚番茄和土壤中的最终残留量均高于其在露地的相应值。

关键词: 番茄; 苦参碱; 蛇床子素; 残留; 消解; 露地; 大棚

中图分类号: S481.81 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2020)02-0074-07

The Final Residues and Degradation Dynamics of 1.5% Matrine·Osthol AS in Tomato and Soil

CHEN Yan

(Shangqiu Vocational and Technical College, Shangqiu 476000, China)

Abstract: The difference of degradation dynamics and final residues of 1.5% matrine·osthol AS in tomato and soil under open field and greenhouse conditions was studied, in order to provide theoretical references for pesticide usage in tomato and to improve safety procedure measures. The degradation dynamics and final residues were determined by HPLC with PSA solid phase extraction after 1.5% matrine·osthol AS was applied on tomato and soil in open field and greenhouse conditions. The results showed that, in two cultivation patterns the half-lives of degradation of matrine were 5.18—6.70 d in tomato and 7.45—8.08 d in soil, the half-lives of osthol were 1.70—1.99 d in tomato and 2.30—2.67 d in soil. The sampling time at 1, 3, 7 d after last pesticide application, the final residues of matrine in open field and greenhouse were ND—0.427 4 mg/kg and 0.010 2—0.522 8 mg/kg in tomato, and the final residues of osthol in open field and greenhouse were ND—0.388 7 mg/kg and ND—0.395 2 mg/kg in tomato, respectively. Matrine and osthol are easily degradable pesticides. The half-lives of degradation of matrine and osthol in greenhouse were longer than those in open field. With few exceptions, the final residues in tomato and soil in greenhouse were generally higher than in open field under the same application dosage, times and sampling interval.

Key words: Tomato; Matrine; Osthol; Residue; Dissipation; Open field; Greenhouse

目前, 我国的温室、大棚等设施园艺正逐步趋向于大型化、成熟化, 不仅解决了我国农产品供给季节

收稿日期: 2019-08-10

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102110371)

作者简介: 陈妍(1988-), 女, 河南商丘人, 讲师, 硕士, 主要从事植物保护教学与科研。E-mail: chen0604@163.com

性不平衡的问题,也解决了区域性种植的问题,从而实现了蔬菜、水果全年供应、均衡生产^[1]。然而,设施园艺环境相对封闭,温度高、湿度大,容易滋生病虫害,使得防控病虫害的农药种类、用量、使用次数增加,势必会提高农药在农产品和环境中的残留风险^[2]。已有研究表明,农药在大棚蔬菜中的残留量均高于露地,而我国农药残留试验多在露地进行,如果用露地环境下得到的农药残留数据和安全间隔期来指导设施蔬菜的生产,存在一定的风险^[2-8]。因此,对比研究常用农药在露地和大棚条件下的消解残留对保障农产品质量安全具有重要意义。

苦参碱是从苦参的根、茎、叶、果实中提取的生物碱,具有杀菌及杀虫活性,已广泛应用于蔬菜、水果、茶树等无公害农产品的虫害防治^[9]。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、肝脏、肾脏,且在一定程度上有遗传毒性作用。蛇床子素是从蛇床、欧前胡等传统中草药中提取的香豆素类化合物,具有杀虫抑菌的作用^[10]。蛇床子素作用机制独特,不易产生抗性,活性高、对作物安全,应用前景广阔。目前,对苦参碱和蛇床子素的报道主要集中在含量的测定和生物试样的检测等方面^[11-15],尚未见其在番茄中的分析方法及消解动态研究,也未见苦参碱和蛇床子素在不同栽培模式下的降解动态差异研究。苦参碱和蛇床子素在大棚生产中的应用日益广泛,而对其在大棚环境中的残留降解情况及可能对农产品造成的残留污染程度研究甚少,基于此,采用高效液相色谱分析(HPLC)的方法,测定苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的消解动态和最终残留,同时比较露地和大棚2种环境下的残留差异,以期期为1.3%苦参·蛇床素在露地和大棚蔬菜中的安全使用提供理论基础。

1 材料和方法

1.1 试验材料

供试药剂:1.5%苦参·蛇床素水剂(山西德威本草生物科技有限公司)、苦参碱和蛇床子素标准品(纯度 $\geq 98\%$,中国药品生物检定所)、其他所需试剂(均为分析纯)。

仪器与设备:Agilent 1100液相色谱仪(美国安捷伦科技公司)、R-215旋转蒸发仪(瑞士步琪公司)、TCL-40B离心机(常州市亿能实验仪器厂)及其他实验室常用仪器设备。

供试作物:番茄,品种为瑞粉882。

1.2 试验设计

田间试验于2018年在商丘市开展,露地与大棚

的消解动态及最终残留试验安排在同一时间进行。试验用2块地条件相似。按《农药残留试验准则》^[16]设置试验小区,并按照准则要求采集和处理番茄、土壤样品。

1.2.1 消解动态试验 1.5%苦参·蛇床素水剂采用有效成分16.875 g/hm²(推荐高剂量的1.5倍)的剂量于番茄果实长到约成熟个体1/2大小时,对水均匀喷雾1次,分别于施药后1/24、1/2、1、3、5、7、10、14、28 d采集番茄样品。另外,在露地和大棚各选一平整且墒情好的地块20 m²,按上述剂量进行地面施药,并按番茄的采样时间采集土壤样品,测定番茄和土壤中苦参碱和蛇床子素的残留量。

1.2.2 最终残留试验 1.5%苦参·蛇床素水剂的最终残留试验按照有效成分11.250~16.875 g/hm²(推荐高剂量和推荐高剂量的1.5倍)的剂量施药3~4次,1/24、1/2、1、3、5、7、10、14、28 d后测定苦参碱和蛇床子素的残留量。

1.3 分析方法

1.3.1 样品提取与净化

1.3.1.1 番茄 于100 mL离心管中加10 g番茄样品,加入30 mL甲醇溶液高速匀浆,然后用1 mol/L NaOH溶液调节pH值(9.0~10.0)。超声20 min后,加4 g氯化钠,涡旋,经4 000 r/min离心后取15 mL上清液于100 mL梨形瓶中,40 ℃减压浓缩,2.0 mL V(二氯甲烷):V(石油醚)=1:9溶液定容,待进一步净化。

预先用5.0 mL V(二氯甲烷):V(石油醚)=1:9溶液活化PSA固相萃取柱,而后将上述番茄样品定容液转入柱内,接着用4.0 mL V(二氯甲烷):V(石油醚)=1:9溶液分2次洗涤梨形瓶后上柱,待样液全部通过PSA柱后,弃之。再用9.0 mL V(二氯甲烷):V(石油醚)=9:1溶液分3次洗涤梨形瓶后上柱,15 mL二氯甲烷淋洗,收集这一段洗脱液,40 ℃减压浓缩近干,2 mL甲醇定容,过0.22 μm滤膜,备检。

1.3.1.2 土壤 称取10 g样品于250 mL锥形瓶中,加50 mL V(甲醇):V(水)=6:4溶液,然后用1 mol/L NaOH溶液调节pH值(9.0~10.0),超声提取15 min后,Celite545砂芯漏斗抽滤,20 mL提取剂分3次洗涤残渣,合并滤液,移入分液漏斗,分别用20、20、15 mL二氯甲烷萃取,合并萃取液,40 ℃减压浓缩近干,2 mL甲醇定容,过0.22 μm滤膜,备检。

1.3.2 HPLC检测条件 色谱柱:Accurasil C18(250 mm×4.6 mm,5 μm);进样量:10 μL;柱温:30 ℃;检测波长:210 nm;流动相:A为甲醇,B为

0.1%磷酸水溶液,流动相梯度洗脱见表 1。定量方式:外标法定量。

表 1 流动相梯度

Tab. 1 The gradient mobile phase

时间/min Time	流速/(mL/min) Flow rate	A/%	B/%
0~7	1.0	10	90
7~15	1.0	70	30
15~18	1.0	30	70

1.3.3 标准曲线的绘制 苦参碱和蛇床子素先用甲醇配制成 100 mg/L 的标准储备液,再用甲醇稀释成 0.01~5.00 mg/L 不同质量浓度的标准工作液, HPLC 检测。以苦参碱和蛇床子素的质量浓度(x)—峰面积(y)作图,得到标准曲线回归方程。

1.3.4 添加回收试验 在空白番茄、土壤样品中分别按 0.01、0.10、0.50 mg/kg 3 个水平添加苦参碱和蛇床子素标准工作液,每个水平做 5 份平行样品,按 1.3.1 中的前处理方法和 1.3.2 中的 HPLC 检测方法,计算苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.4 数据处理 采用一级动力学方程式($C_t = C_0 e^{-kt}$)计算苦参碱和蛇床子素在番茄或土壤中的残留量,半衰期($T_{1/2} = \ln 2/k$)。式中: C_t 为 t 时刻苦参碱或蛇床子素的残留量(mg/kg), C_0 为苦参碱或蛇床子素的原始沉积量(mg/kg), k 为降解速率常数, t 为施药后时间(d)。

2 结果与分析

2.1 苦参碱和蛇床子素标准曲线的绘制

由图 1、2 可知,在 0.01~5.00 mg/L 质量浓度范围内,在所选定的 HPLC 检测条件下,苦参碱和蛇床子素的标准曲线方程分别为 $y = 11\,223.88x - 213.33$ ($r^2 = 0.999\,6$)、 $y = 1\,124.5x - 34.824$ ($r^2 = 0.999\,2$) ,

其质量浓度与峰面积呈良好线性关系,满足农残上的定量分析要求。

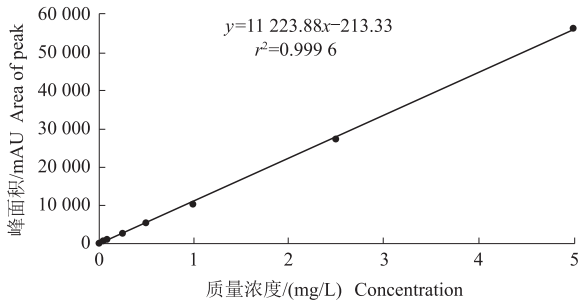


图 1 苦参碱标准曲线

Fig. 1 Standard curve of matrine

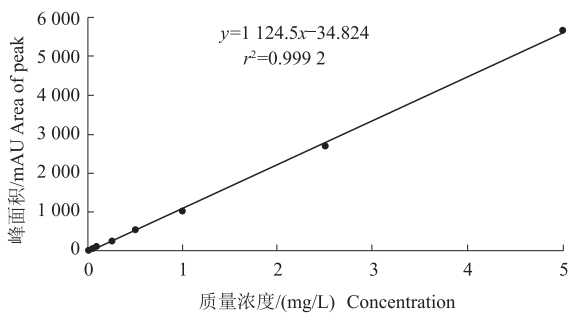


图 2 蛇床子素的标准曲线

Fig. 2 Standard curve of osthole

2.2 HPLC 法测定苦参碱和蛇床子素的灵敏度、准确度及精密度

根据苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的添加回收率(表 2)可知,该方法的最低检出浓度为 0.01 mg/kg,在 1.3.2 中的 HPLC 检测条件下,苦参碱和蛇床子素的最小检出量为 0.016 ng。在 3 个水平上,苦参碱在番茄和土壤中的平均回收率为 89.4%~98.4%,RSD 为 1.8%~5.6%;蛇床子素在番茄和土壤中的平均回收率为 89.3%~98.6%,RSD 为 2.3%~5.1%,符合农残检测的要求^[16-17]。

表 2 苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中平均回收率和 RSD 值($n = 5$)

Tab. 2 Average recovery and RSD value for matrine and osthole in tomato and soil($n = 5$)

药剂名称 Pesticide name	水平/(mg/kg) level	番茄 Tomato		土壤 Soil	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
		Average recovery rate		Average recovery rate	
苦参碱 Matrine	0.01	98.4	5.6	94.8	4.8
	0.10	89.9	3.6	92.9	4.7
	0.50	97.0	5.4	89.4	1.8
蛇床子素 Osthole	0.01	96.2	2.3	96.8	4.7
	0.10	98.0	3.7	95.7	5.1
	0.50	89.3	3.1	98.6	4.6

2.3 苦参碱在番茄和土壤中的消解动态

消解动态结果(表 3)表明,露地和大棚条件下苦参碱在番茄和土壤中的残留降解符合一级动力学

指数模型 $C_t = C_0 e^{-kt}$,其残留量随施药时间的延长而降低。施药后 1/24 d,苦参碱在露地和大棚番茄中的原始沉积量分别为 1.634 2、1.782 4 mg/kg,土壤

中的原始沉积量分别为 0.343 3、0.521 3 mg/kg,即苦参碱在大棚番茄和土壤中的原始沉积量均高于其在露地的相应值。苦参碱在番茄中消解半衰期为 5.18 d(露地)、6.70 d(大棚),在土壤中消解半衰期为 7.45 d(露地)、8.08 d(大棚),即其在大棚番茄和土壤中的降解速率均慢于其在露地。

表 3 苦参碱在番茄和土壤中的消解动态

Tab. 3 Degradation dynamics of matrine in tomato and soil

施药后时间/d Time after pesticide application	番茄中苦参碱残留量/(mg/kg) Matrine residue in tomato		土壤中苦参碱残留量/(mg/kg) Matrine residue in soil	
	露地 Open field	大棚 Greenhouse	露地 Open field	大棚 Greenhouse
1/24	1.634 2	1.782 4	0.343 3	0.521 3
1/2	1.454 3	1.503 2	0.312 2	0.493 2
1	0.953 2	1.231 1	0.254 1	0.376 1
3	0.742 1	1.014 5	0.156 6	0.217 3
5	0.601 1	0.825 3	0.133 2	0.196 2
7	0.596 7	0.668 2	0.112 3	0.162 2
10	0.343 2	0.425 1	0.102 5	0.132 7
14	0.307 7	0.352 1	0.090 1	0.101 1
28	0.028 1	0.087 2	0.020 1	0.042 2
一级动力学方程 The first-order kinetics equation	$C = 1.371\ 7e^{-0.133\ 8t}$	$C = 1.418\ 3e^{-0.103\ 4t}$	$C = 0.267\ 5e^{-0.093\ 1t}$	$C = 0.371\ 8e^{-0.085\ 8t}$
R^2	0.970 7	0.984 5	0.945 7	0.904 7
$T_{1/2}/d$	5.18	6.70	7.45	8.08

注:C 是残留量,t 是施药后时间, $T_{1/2}$ 是消解半衰期,下同。

Note:C is the residue,t is the time after pesticide application,and $T_{1/2}$ is the half-life, the same below.

2.4 蛇床子素在番茄和土壤中的消解动态

消解动态结果(表 4)表明,露地和大棚条件下蛇床子素在番茄和土壤中的残留降解符合一级动力学指数模型 $C_t = C_0e^{-kt}$,其残留量随施药后采样时间的延长而降低。施药后 1/24 d,其在露地和大棚番茄中的原始沉积量分别为 5.421 3、5.652 1 mg/kg,土

壤中的原始沉积量分别为 2.273 2、2.603 5 mg/kg,即蛇床子素在大棚番茄和土壤中的原始沉积量均高于其在露地的相应值。蛇床子素在番茄中消解半衰期为 1.70 d(露地)、1.99 d(大棚),在土壤中消解半衰期为 2.30 d(露地)、2.67 d(大棚),即其在大棚番茄和土壤中的降解速率均慢于其在露地。

表 4 蛇床子素在番茄和土壤中的消解动态

Tab. 4 Degradation dynamics of osthol in tomato and soil

施药后时间/d Time after pesticide application	番茄中蛇床子素残留量/(mg/kg) Osthol residue in tomato		土壤中蛇床子素残留量/(mg/kg) Osthol residue in soil	
	露地 Open field	大棚 Greenhouse	露地 Open field	大棚 Greenhouse
1/24	5.421 3	5.652 1	2.273 2	2.603 5
1/2	5.012 2	5.125 2	2.004 1	2.456 4
1	4.553 6	4.972 1	1.543 6	1.923 6
3	3.113 2	3.324 5	1.023 1	1.201 3
5	1.016 5	1.002 1	0.824 1	0.981 5
7	0.692 1	0.743 2	0.667 2	0.634 2
10	0.253 2	0.341 1	0.215 6	0.411 4
14	0.012 2	0.035 5	0.019 2	0.042 9
28	ND	ND	ND	ND
一级动力学方程 The first-order kinetics equation	$C = 7.710\ 0e^{-0.407\ 4t}$	$C = 7.012\ 6e^{-0.348\ 3t}$	$C = 2.761\ 1e^{-0.301\ 8t}$	$C = 2.966\ 1e^{-0.259\ 4t}$
R^2	0.952 1	0.972 1	0.914 5	0.927 2
$T_{1/2}/d$	1.70	1.99	2.30	2.67

注:ND 表示未检出(即样品中苦参碱残留量低于方法最低检出浓度),下同。

Note:ND means that the pesticides are not detected(i. e. the residues of matrine in the samples are lower than the minimum detected concentration), the same below.

2.5 苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的最终残留量

最终残留结果(表 5)表明,1.5%苦参·蛇床素水剂按照有效成分 11.250~16.875 g/hm² 的剂量施药 3~4 次,苦参碱在番茄和土壤中的残留量分别为 ND~0.427 4、ND~0.124 6 mg/kg(露地)和 0.010 2~0.522 8、0.012 2~0.188 5 mg/kg(大棚);蛇床子素在

番茄和土壤中的残留量分别为 ND~0.388 7、ND~0.231 3 mg/kg(露地)和 ND~0.395 2、ND~0.237 4 mg/kg(大棚)。苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的残留量随采样间隔期的延长而降低,在相同施药剂量、次数和采收间隔条件下,除个别情况外(间隔 7 d 的 4 个处理中均未检出蛇床子素),二者在大棚番茄和土壤中的最终残留量均高于其在露地的相应值。

表 5 苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的最终残留量

Tab. 5 Final residues of matrine and osthol in tomato and soil

药剂名称和施药 剂量/(g/hm ²) Pesticide name and application dosage	施药次 数 Appli- cation times	采样时间 距末次施 药/d The sampling time after last pesticide application	苦参碱 Matrine				蛇床子素 Osthol			
			番茄中残留量/ (mg/kg) Residues in tomato		土壤中残留量/ (mg/kg) Residues in soil		番茄中残留量/ (mg/kg) Residues in tomato		土壤中残留量/ (mg/kg) Residues in soil	
			露地 Open field	大棚 Green- house	露地 Open field	大棚 Green- house	露地 Open field	大棚 Green- house	露地 Open field	大棚 Green- house
1.5% 苦参·蛇床素 水剂 11.250 1.5% matrine·osthol AS 11.250	3	1	0.202 5	0.256 8	0.093 2	0.112 4	0.206 5	0.226 2	0.152 8	0.166 2
		3	0.054 2	0.102 7	0.043 2	0.052 3	0.036 0	0.030 6	0.015 3	0.021 1
		7	ND	0.010 2	ND	0.015 7	ND	ND	ND	ND
	4	1	0.236 5	0.285 1	0.103 7	0.124 3	0.218 3	0.271 0	0.100 3	0.130 2
		3	0.072 2	0.135 2	0.032 1	0.041 6	0.024 1	0.030 5	0.021 6	0.082 1
		7	ND	0.017 4	0.012 2	0.013 2	ND	ND	ND	ND
1.5% 苦参·蛇床素 水剂 16.875 1.5% matrine·osthol AS 16.875	3	1	0.301 8	0.352 2	0.118 5	0.136 2	0.320 2	0.347 1	0.201 1	0.212 7
		3	0.101 1	0.146 5	0.043 2	0.059 2	0.041 8	0.050 7	0.020 1	0.023 5
		7	ND	0.014 6	0.011 4	0.012 2	ND	ND	ND	ND
	4	1	0.427 4	0.522 8	0.124 6	0.188 5	0.388 7	0.395 2	0.231 3	0.237 4
		3	0.182 1	0.226 5	0.053 1	0.112 6	0.092 1	0.110 2	0.063 5	0.067 7
		7	0.010 4	0.035 1	0.012 2	0.027 2	ND	ND	ND	ND

3 结论与讨论

3.1 提取、测定方法能满足农残分析要求

建立了苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的残留检测分析方法,即样品经甲醇提取,PSA 固相萃取-HPLC 检测其残留量。在 0.01、0.10、0.50 mg/kg 添加水平内,苦参碱在番茄和土壤中的平均回收率为 89.4%~98.4%,RSD 为 1.8%~5.6%;蛇床子素在番茄和土壤中的平均回收率为 89.3%~98.6%,RSD 为 2.3%~5.1%,符合农残分析的要求。

3.2 苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中易降解

2 种栽培模式下苦参碱和蛇床子素的半衰期分别为 5.18~6.70 d(番茄)、7.45~8.08 d(土壤)和 1.70~1.99 d(番茄)、2.30~2.67 d(土壤),表明苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中降解较快,本结果与余磊等^[10]、孙扬等^[18]、向章敏等^[19]、郝佳等^[20-21]对蛇床子素和苦参碱在其他作物上的研究结果一致。距末次施药 1、3、7 d 后采集番茄和土壤样品,露地、大棚条件下苦参碱在番茄中的最高残留量分别为 0.427 4、0.522 8 mg/kg,低于我国规定的苦参

碱在黄瓜中的临时限量 5 mg/kg^[22];露地、大棚条件下蛇床子素在番茄中的最高残留量分别为 0.388 7、0.365 2 mg/kg,且末次施药 7 d 后,露地和大棚采集的番茄和土壤中均未检出蛇床子素。由此可知,苦参碱和蛇床子素消解快、残留低,二者均属易降解农药^[23],在番茄上使用安全。

3.3 苦参碱和蛇床子素在番茄和土壤中的消解具有环境因素差异

本研究结果显示,无论番茄还是土壤样品,苦参碱和蛇床子素在大棚番茄和土壤中的消解半衰期均长于其在露地,且原始沉积量和最终残留量均高于其在露地的相应值。分析其原因可能有二:一是露地和大棚的环境差异。棚内空间有限,空气流通不畅,施药后药液偏移的可能性小,从而增加其在作物和地面上的原始沉积量。此外,棚内温度高、湿度大可能在一定程度上会加速农药的消解,但其受自然光、风、雨等因素的影响较小,因此消解半衰期均长于其在露地。二是露地和大棚的光照强度差异。农药施用后进入环境,大棚的塑料薄膜在很大程度上阻挡或吸收了光线,阻碍农药光解,因此二者在大棚

的消解半衰期均长于露地。这与黄兰淇等^[7]对噻虫嗪和啮虫脒、郑坤明等^[8]对毒氟磷、陈妍等^[17]对鱼藤酮和印楝素的研究结果相吻合。由此看来,不同的栽培模式,农药的降解速率和残留量均有所差异。

参考文献:

- [1] 何凯. 杨凌温室番茄主要病虫害防控生物源药剂筛选[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2018.
HE K. Screening of biological pesticide for greenhouse tomato diseases and insect pests in Yangling[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [2] 任红, 柯用春, 许如意, 等. 大棚和露地条件下3种农药在冬种豇豆上的残留消解动态[J]. 南方农业学报, 2012, 43(11): 1688-1691.
REN H, KE Y C, XU R Y, *et al.* Degradation dynamics of three pesticides in winter cowpea planted in greenhouse and open field[J]. Journal of Southern Agriculture, 2012, 43(11): 1688-1691.
- [3] 满润, 周永峰, 周艳琳, 等. 5种农药在温室和露地番茄中消解动态及安全使用研究[J]. 蔬菜, 2018(1): 48-52.
MAN R, ZHOU Y F, ZHOU Y L, *et al.* Studies on five pesticides degradation dynamics and safe use of tomato in greenhouse and open field[J]. Vegetables, 2018(1): 48-52.
- [4] BOJACA C R, ARIAS L A, AHUMADA D A, *et al.* Evaluation of pesticide residues in open field and greenhouse tomatoes from Colombia[J]. Food Control, 2013, 30(2): 400-403.
- [5] 王文娇, 姜瑞德, 张涛, 等. 六种常用农药在番茄上的残留动态研究[J]. 山东农业科学, 2009(12): 98-101.
WANG W J, JIANG R D, ZHANG T, *et al.* Dynamic research on residue of six commonly used pesticides in tomato[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2009(12): 98-101.
- [6] 王丽梅, 马刚. 毒死蜱在温室和露地番茄中的残留降解动态研究[J]. 现代农药, 2017, 5(16): 37-39.
WANG L M, MA G. Study on degradation dynamics of chlorpyrifos in tomato in open-field and greenhouse[J]. Modern Agrochemicals, 2017, 5(16): 37-39.
- [7] 黄兰淇, 马琳, 占绣萍, 等. 露地和大棚条件下噻虫嗪和啮虫脒在青菜中的残留及消解动态[J]. 农药, 2018, 57(1): 42-45.
HUANG L Q, MA L, ZHAN X P, *et al.* Residue and decline study of thiamethoxam and acetamiprid in pakchoi under open field and greenhouse conditions[J]. Agrochemicals, 2018, 57(1): 42-45.
- [8] 郑坤明, 贾贵飞, 龚谨, 等. 毒氟磷在大棚和露地西瓜和土壤中的残留消解动态[J]. 农药, 2018, 57(8): 575-577, 592.
ZHENG K M, JIA G F, GONG J, *et al.* Residue dynamics of dufulin in watermelon and soil under open field and greenhouse conditions[J]. Agrochemicals, 2018, 57(8): 575-577, 592.
- [9] 沈沛霖, 钱圆, 卫闫冰, 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.* Analysis of matrine residue in citrus and soil by UPLC-MS/MS[J]. Zhejiang Agricultural Sciences, 2018, 59(3): 501-503.
- [10] 余磊, 王国书, 刘燕, 等. 1%蛇床子素水乳剂在烟叶中的残留消解动态[J]. 西南农业学报, 2016, 29(6): 1343-1346.
YU L, WANG G S, LIU Y, *et al.* Degradation dynamics for pesticide residue of 1% osthole emulsion waters in tobacco leaves[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2016, 29(6): 1343-1346.
- [11] 毛桂福, 欧人豪, 黄玉玲, 等. HPLC法测定乐舒洗液中苦参碱和蛇床子素[J]. 中国医药导报, 2013, 10(21): 126-128.
MAO G F, OU R H, HUANG Y L, *et al.* Determination of matrine and osthole in leshu lotion by HPLC[J]. China Medical Herald, 2013, 10(21): 126-128.
- [12] 黄传俊, 梅勇, 杨莉, 等. HPLC法同时测定金蝉止痒胶囊中盐酸小檗碱、黄芩苷和蛇床子素的含量[J]. 中国药房, 2018, 12(29): 1621-1624.
HUANG C J, YANG Y, YANG L, *et al.* Simultaneous determination of the content of berberine hydrochloride, baicalin and osthole in Jinchuan Zhiyang capsules by HPLC[J]. China Pharmacy, 2018, 12(29): 1621-1624.
- [13] 何德云, 钟元高, 周涛, 等. HPLC法同时测定测定消银散胶囊中胡薄荷酮和蛇床子素含量[J]. 解放军药学学报, 2018, 34(4): 348-350.
HE D Y, ZHONG Y G, ZHOU T, *et al.* Determination of pulegone and osthole in Xiaoyinsan capsules by HPLC[J]. Pharmaceutical Journal of Chinese People's Liberation Army, 2018, 34(4): 348-350.
- [14] ZHANG X L, XU H R, CHEN W L, *et al.* Matrine determination and pharmacokinetics in human plasma using LC/MS/MS[J]. Journal of Chromatography (B), 2009, 877: 3253-3256.
- [15] 郑立卿, 张丹参, 刘建华. RP-HPLC研究蛇床子素在大鼠组织的分布[J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(21):

- 1667-1668.
- ZHENG L Q, ZHANG D S, LIU J H. Study on tissue distribution of osthon in rats by RP-HPLC[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2006, 41(21): 1667-1668.
- [16] 中华人民共和国农业部. 农药残留试验准则: NY/T 788—2004[S]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Guideline on pesticide residue trials: NY/T 788—2004[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2004.
- [17] 陈妍, 刘新社. 露地和大棚条件下鱼藤酮和印楝素在黄瓜和土壤中的残留及消解动态[J]. 河南农业科学, 2019, 48(7): 88-94.
- CHEN Y, LIU X S. Residues and degradation dynamics of rotenone and azadirachtin in cucumber and soil under open field and greenhouse conditions [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2019, 48(7): 88-94.
- [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, 3329(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, 3329(4): 686-691.
- [19] 向章敏, 商胜华, 蔡凯, 等. 气相色谱-氮化学发光检测法测定烟草中的苦参碱及消解动态研究[J]. 农药学学报, 2012, 14(2): 198-202.
- XIANG Z M, SHANG S H, CAI K, et al. Determination and decline study of matrine residue in tobacco by gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detector[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2012, 14(2): 198-202.
- [20] 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 Z F, QIU X P, et al. Determination and study on residue and dissipation of matrine in *Brassica rapa* L. *chinensis* group and soil by high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2016, 18(3): 367-372.
- [21] 郝佳. 苦参碱和苦豆子总碱在小白菜及土壤中的残留动态研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
- HAO J. Residue and degradation of matrine and total alkaloids from *Sophapra alopecuroides* L. in pakchoi and soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2018.
- [22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Health and Family Planning Commission, The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. National food safety standard—Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 化学农药环境安全评价试验准则: GB/T 31270. 1—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Environmental safety evaluation test guidelines of chemical pesticides: GB/T 31270. 1—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014.