

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250228003

引用格式: 邓淑铃, 朱峰, 张昊, 等. 液相色谱-串联质谱法测定曼陀罗中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(11): 131-139.

DENG SL, ZHU F, ZHANG H, *et al.* Determination of scopolamine, racanisodamine and atropine in *Datura stramonium* Linn. by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(11): 131-139. (in Chinese with English abstract).

液相色谱-串联质谱法测定曼陀罗中东莨菪碱、 消旋山莨菪碱和阿托品含量

邓淑铃¹, 朱峰², 张昊², 霍宗利², 王联红^{3*}, 刘华良^{1,2*}

(1. 南京医科大学公共卫生学院, 南京 211166; 2. 江苏省疾病预防控制中心, 南京 210009;
3. 南京大学环境学院, 水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室, 南京 210023)

摘要: **目的** 建立快速提取曼陀罗籽、曼陀罗花、曼陀罗壳、曼陀罗叶和曼陀罗茎的前处理法, 采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)同时检测东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品。 **方法** 以甲醇提取曼陀罗籽, 以乙醇提取花, 以1%甲酸水提取壳、叶和茎, 选用 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 为色谱柱, 以0.1%甲酸水溶液-甲醇为流动相梯度洗脱, 电喷雾离子源正离子扫描, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式采集, 外标法定量。 **结果** 在质量浓度0.1~10.0 ng/mL 范围内, 东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品呈现良好的线性关系($r \geq 0.999$); 检出限为30~76 μg/kg, 定量限为80~253 μg/kg; 3种生物碱在低、中、高3个加标浓度水平的平均回收率为81.9%~117.0%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)为0.7%~7.2%。 **结论** 该方法操作简单、快速、准确, 为测定曼陀罗多种组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品提供了可靠的技术支持。

关键词: 液相色谱-串联质谱法; 曼陀罗; 东莨菪碱; 消旋山莨菪碱; 阿托品

Determination of scopolamine, racanisodamine and atropine in *Datura stramonium* Linn. by liquid chromatography-tandem mass spectrometry

DENG Shu-Ling¹, ZHU Feng², ZHANG Hao², HUO Zhong-Li²,
WANG Lian-Hong^{3*}, LIU Hua-Liang^{1,2*}

(1. School of Public Health, Nanjing Medical University, Nanjing 211166, China; 2. Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210009, China; 3. State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid extraction of *Datura stramonium* Linn. seeds, *Datura*

收稿日期: 2025-02-28

基金项目: 江苏省重点研发计划(社会发展)项目(BE2023720)

第一作者: 邓淑铃(1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为卫生理化检验。E-mail: dsl13432096320@163.com

*通信作者: 王联红(1974—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境分析。E-mail: 626212291@qq.com

刘华良(1973—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为食物中毒检验方法研究。E-mail: lhl-1@163.com

stramonium Linn. flowers, *Datura stramonium* Linn. shells, *Datura stramonium* Linn. leaves and *Datura stramonium* Linn. stems and simultaneous determination of scopolamine, racanisodamine and atropine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Methods** The *Datura stramonium* Linn. seeds were extracted with methanol, flowers were extracted with ethanol and others were extracted with 1% formic acid solution. An ACQUITY UPLC BEH C₁₈ (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) column was used for the qualitative and quantitative analysis of scopolamine, racanisodamine and atropine by external standard method in multiple reaction monitoring (MRM) mode using 0.1% formic acid aqueous solution-methanol as the mobile phase in a gradient elution and electrospray ionization with a positive ion source. **Results** Scopolamine, racanisodamine and atropine showed good linearity ($r \geq 0.999$) in the range of mass concentrations from 0.1 to 10.0 ng/mL. Limits of detection were 30–76 μg/kg, limits of quantitation were 80–253 μg/kg. The average recoveries of the 3 alkaloids at the low, medium and high spiked concentration levels ranged from were 81.9%–117.0%, and the relative standard deviations (RSDs) were 0.7%–7.2%. **Conclusion** The method is simple, rapid, accurate, can provide reliable technical support for the determination of scopolamine, racanisodamine and atropine in *Datura stramonium* Linn..

KEY WORDS: liquid chromatography-tandem mass spectrometry; *Datura stramonium* Linn.; scopolamine; racanisodamine; atropine

0 引言

曼陀罗籽、曼陀罗花、曼陀罗壳、曼陀罗叶和曼陀罗茎分别为茄科植物曼陀罗属曼陀罗(*Datura stramonium* Linn.)的种子、花、果壳、叶和茎^[1-3], 消旋山莨菪碱(racanisodamine)、东莨菪碱(scopolamine)、阿托品(atropine)属莨菪烷类生物碱, 是曼陀罗等茄科有毒植物中的主要毒性或活性成分^[4-5], 结构式见图 1。曼陀罗全株植物有毒, 果实和种子毒性最强^[6-9]。

近年曼陀罗中毒案例中, 曼陀罗叶、曼陀罗籽和曼陀罗花中毒案例屡见不鲜。曼陀罗叶常被误认为是可食用的野菜, 导致误食中毒的事件时有发生^[10]; 曼陀罗籽容易被当作芝麻误用, 甚至有村民用曼陀罗籽泡酒外敷或内服以治疗寒湿^[11-12]; 曼陀罗花则经常被村民当成“药材”来煲汤或泡茶饮用导致中毒^[13-14]。根茎和外壳则容易与曼陀罗籽、叶等其他组织一起误食而引起中毒^[15-16]。但目前同时测定曼陀罗不同组织的相关报道较少, 主要是分别对曼陀罗籽^[17-18]、曼陀罗花^[19-21]、曼陀罗叶^[22]等进行测定等, 并且测定的有毒物质只有一两种。

另外, 目前国内的文献报道对东莨菪碱, 消旋山莨菪碱和阿托品的测定方法主要集中于高效液相色谱法^[17,22-23]、气相色谱-串联质谱法^[24]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[25-28]等。其中液相色谱-串联质谱法具有分离效果好, 灵敏度高, 选择性高、检测时间短等优点, 可满足多组分检测的要求。

因此, 本研究建立一种以 LC-MS/MS 为检测仪器, 对曼陀罗不同组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品同时进行测定的方法, 以期为曼陀罗组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的测定和相关检测标准的研制提供数据支撑和理论依据。

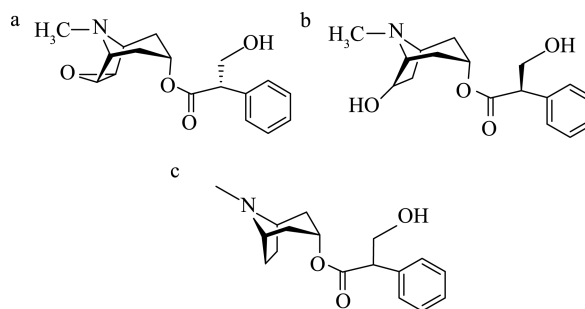


图 1 东莨菪碱(a)、消旋山莨菪碱(b)和阿托品(c)结构图
Fig.1 Structural diagram of scopolamine (a), racanisodamine (b) and atropine (c)

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

曼陀罗籽、花、壳、叶和茎 500 g, 网上购买, 经南京大学王联红教授鉴定为曼陀罗。

甲醇、乙腈、甲酸(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 甲醇、乙醇、甲酸、氨水(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 东莨菪碱(纯度为 99.7%, CAS: 51-34-3)、消旋山莨菪碱(纯度为 97.3%, CAS:17659-49-3)(上海安谱瑞世标准技术服务有限公司); 阿托品(纯度为 98.3%, CAS: 51-55-8, 坛墨质检-标准物质中心); 0.22 μm 聚醚砜(polyethersulfone, PES)滤膜、0.22 μm 尼龙滤膜、0.45 μm 尼龙滤膜(宁波波谱仪器科技有限公司); 0.45 μm 水系 PES 滤膜、0.22 μm 水系聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)滤膜(江苏绿盟科学仪器有限公司)。

1.2 仪器与设备

LC-30A 超高效液相色谱仪(日本岛津公司); QTrap

5500 三重四极杆串联质谱仪(美国 AB Sciex 公司); Thermo Scientific Multifuge X1R Pro 离心机(美国赛默飞世尔科技公司); Genius3 涡旋混匀器(德国 IKA 公司); ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司); Elmasonic P 型超声波清洗仪(德国 Elma 有限公司)。

1.3 标准溶液配制

标准储备液(1 mg/mL): 分别准确称取东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品标准品 10 mg(精确至 0.0001 mg)至 10 mL 容量瓶中, 加乙腈适量使溶解并稀释至标线, 配制质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。-18 °C 避光冷冻保存, 有效期为 6 个月。

混合标准中间液(10 μg/mL): 分别准确移取 0.1 mL 东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品标准储备液至 10 mL 容量瓶中, 加 10%乙腈稀释至标线, 配制质量浓度为 10 μg/mL 的混合标准中间液。-18 °C 避光冷冻保存, 有效期为 1 个月。

混合标准工作液: 准确量取混合标准中间液适量, 用 10%乙腈溶液稀释, 配制质量浓度分别为 1、10 和 100 ng/mL 的混合标准工作液, 临用现配。

1.4 样品制备

分别取 50 g 曼陀罗植物组织试样, 经组织粉碎机粉碎均匀后再进行以下提取步骤。

称取曼陀罗籽 0.5 g(精确至 0.001 g), 置于 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 甲醇, 涡旋混匀 1 min, 超声提取 5 min, 10000 r/min 离心 10 min。吸取上清液 0.1 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 加 10%乙腈至刻度, 混合均匀后取 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中, 加 10%乙腈至刻度, 混合均匀, 经 0.22 μm PES 微孔滤膜过滤后测定。花、叶、壳和茎的提取溶剂和超声时间与籽不同, 其他同上。具体见表 1。

表 1 曼陀罗花、叶、壳、茎的提取步骤
Table 1 Extraction procedure of *Datura stramonium* Linn. flower, leaf, shell and stem

样品	提取溶剂	超声时间/min
曼陀罗籽	甲醇	5
曼陀罗花	乙醇	5
曼陀罗叶	1%甲酸	5
曼陀罗壳	1%甲酸	20
曼陀罗茎	1%甲酸	20

1.5 实验方法

1.5.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C₁₈(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 °C; 进样量: 5 μL; 流

动相 A 为 0.1%(体积分数)甲酸溶液, B 为甲醇。梯度洗脱条件如下: 0~0.50 min 时, B 为 10%; 0.50~3.00 min 时, B 由 10%升至 95%, 保持 0.90 min; 3.90~4.00 min 时, B 由 95%下降至 10%, 保持 2.00 min。

1.5.2 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 电离方式: 正离子; 离子源温度: 500 °C; 离子化电压: 5500 V; 气帘气压力: 40 kPa; 碰撞气为 Media; 喷雾气流量: 30 L/min; 辅助加热气流量: 50 L/min; 扫描方式: 多反应监测(multi reaction monitoring, MRM)。质谱具体参数见表 2。

表 2 东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的质谱检测参数
Table 2 Mass spectrometry detection parameters of scopolamine, racanisodamine and atropine

目标物	保留时间	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞能量 /V	去簇电压 /V
东莨菪碱	2.80	304.0	138.1 [*]	27	77
			156.0	22	77
消旋山莨菪碱	2.80 2.89	306.3	140.0 [*]	35	94
			122.3	42	94
阿托品	3.05	290.0	124.0 [*]	33	89
			93.1	45	89

注: *表示定量离子。

1.6 基质效应

取曼陀罗籽、花、叶、壳和茎, 不添加东莨菪碱、阿托品和消旋山莨菪碱, 按照 1.4 的步骤进行操作, 此上清液作为基质溶液, 用基质溶液对标准品进行稀释得到相应浓度的待测溶液, 并进行上样检测分析, 得到的基质匹配标准曲线斜率与相同浓度的溶剂标准曲线的斜率进行比较。基质效应(matrix effect, ME)计算公式如下(1)。

$$ME/\% = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: K_1 为基质匹配标准曲线的斜率; K_2 为溶剂标准曲线的斜率。

1.7 结果计算

样品经 1.4 等步骤处理后, 在 1.5 仪器工作条件下检测, 试样中各待测组分的残留量按式(2)计算。

$$X = \frac{C \times V \times 1000}{m} \quad (2)$$

式中: X 为试样中各待测组分的残留量, μg/kg; C 为试样测定溶液中各待测组分的质量浓度, ng/mL, 外标法以消旋山莨菪碱顺、反式异构体峰面积的和计算^[29]; V 为提取溶剂体积, mL, 本方法为 10 mL; m 为试样溶液所代表的试样量, 本方法为 0.5 g; 1000 为提取溶液经两次稀释后的稀释倍数。计算结果应减去空白值, 结果以平行测定的算术平均数表示, 保留 3 位有效数字。

1.8 数据处理

采用 Analyst 1.7 软件采集数据, 使用 MultiQuant 3.0.3 软件处理原始数据, 并用 Microsoft Excel 2021、Origin Pro 2024 软件进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 流动相的选择

本研究检测的 3 种化合物以五元氮杂环或六元氮杂环为基核, 是一类含氮生物碱, 流动相中加入酸有利于生物碱在质谱电喷雾离子化。因此, 本研究选择 0.1%(体积分数)甲酸作为水相, 比较了甲醇和乙腈两种有机相。结果表明, 东莨菪碱和消旋山莨菪碱在使用甲醇或乙腈作为有机相时的响应相近, 但是阿托品在甲醇体系中响应更好, 灵敏度更高。因此, 本研究选择甲醇作为有机溶剂流动相, 具体见图 2。

2.2 滤膜的选择

滤膜在样品前处理过程中起着重要的作用, 尽管高速离心能去除大部分固体颗粒, 但有时候胶体状的杂质难以用离心过程除去, 而滤膜能有效去除这些杂质。然而, 在滤膜使用过程中必须要考虑对目标化合物有无吸附作用, 即经滤膜处理后样品溶液中目标化合物是否会有损失。基

于此, 本研究分别考察了标准溶液不过滤膜以及该标准溶液分别过 0.22 μm PES 滤膜、0.22 μm 尼龙滤膜、0.45 μm 尼龙滤膜、0.45 μm 水系 PES 滤膜、0.22 μm 水系 PTFE 滤膜 6 种方式对 3 种生物碱浓度的影响, 结果见图 3。假设不过滤膜的浓度为 100%, 由图 3 可知, 样品处理过程中滤膜的种类对样品浓度有显著影响, 其中经 0.22 μm 水系 PTFE 滤膜和 0.45 μm 水系 PES 滤膜过滤后东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品几乎已全部被吸附, 可能的原因是亲水性 PTFE 滤膜和 PES 滤膜的原材料中含有聚乙二醇等组分^[30], 即滤膜表面含有的羟基等活性基团能吸附样品溶液中带正电的生物碱, 从而导致东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品在过滤过程中的损失; 相比而言, 0.22 μm PES 滤膜对标准溶液中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的浓度没有显著的影响, 其浓度分别为未过滤膜时的 99.32%、99.28%和 96.13%。因此, 后续实验均采用 0.22 μm PES 滤膜过滤样品溶液。

2.3 提取溶剂的选择

本研究考察了乙醇、甲醇、纯水、1%甲酸水和 1%氨水 5 种提取溶剂对曼陀罗各种组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品 3 种生物碱的提取情况, 结果见图 4。假设提取效率最高回收率为 100%, 由图 4 可知, 对于曼陀罗籽而言, 甲醇提取 3 种生物碱的回收率较好, 综合提取效果, 选择甲醇作为曼陀罗籽的提取溶剂。

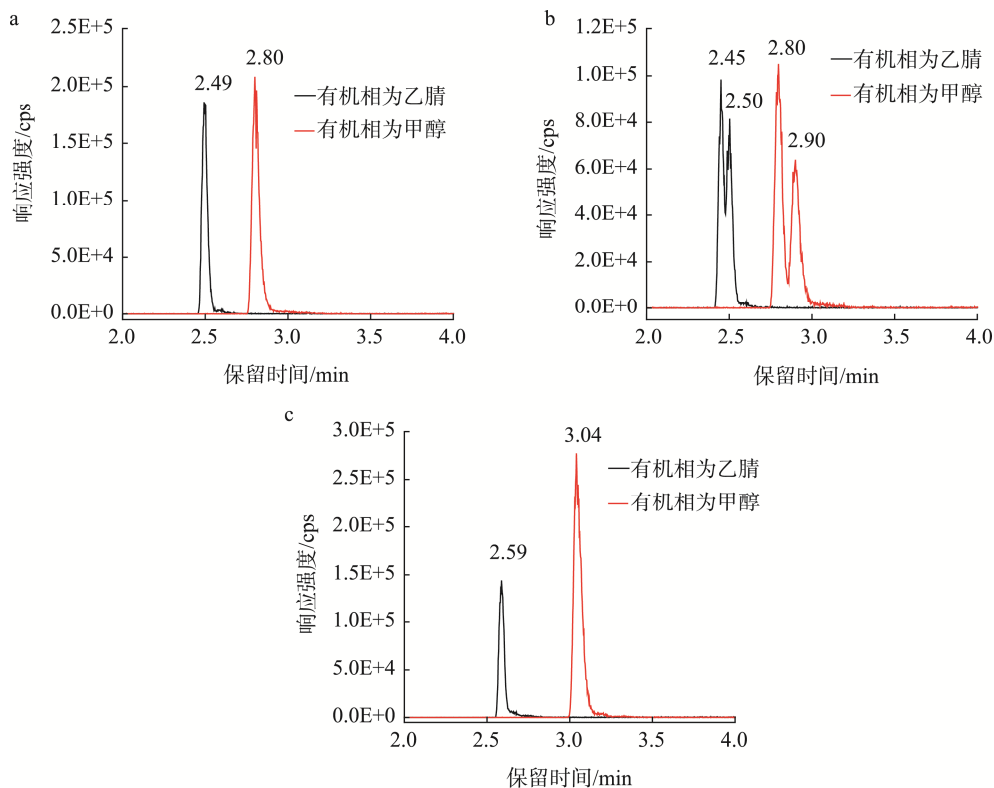


图 2 东莨菪碱(a)、消旋山莨菪碱(b)和阿托品(c)标准品对比色谱图(10 ng/mL)

Fig.2 Comparative chromatogram of scopolamine (a), racanisdamine (b) and atropine (c) standard samples (10 ng/mL)

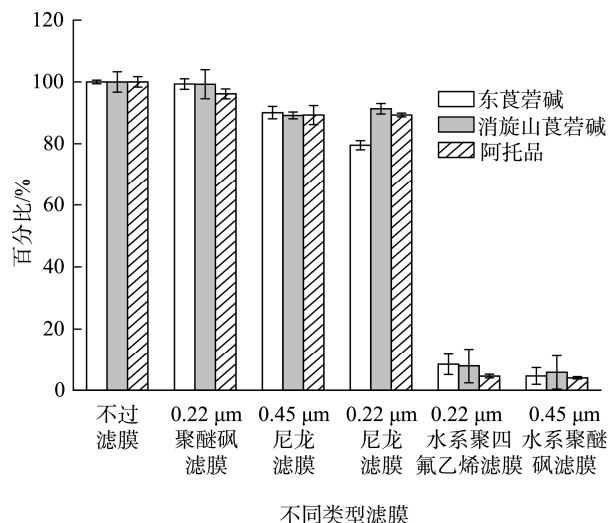


图 3 不同类型滤膜对东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品浓度的影响(n=3)

Fig.3 Effects of different types filter membranes on the concentration of scopolamine, racanisodamine and atropine (n=3)

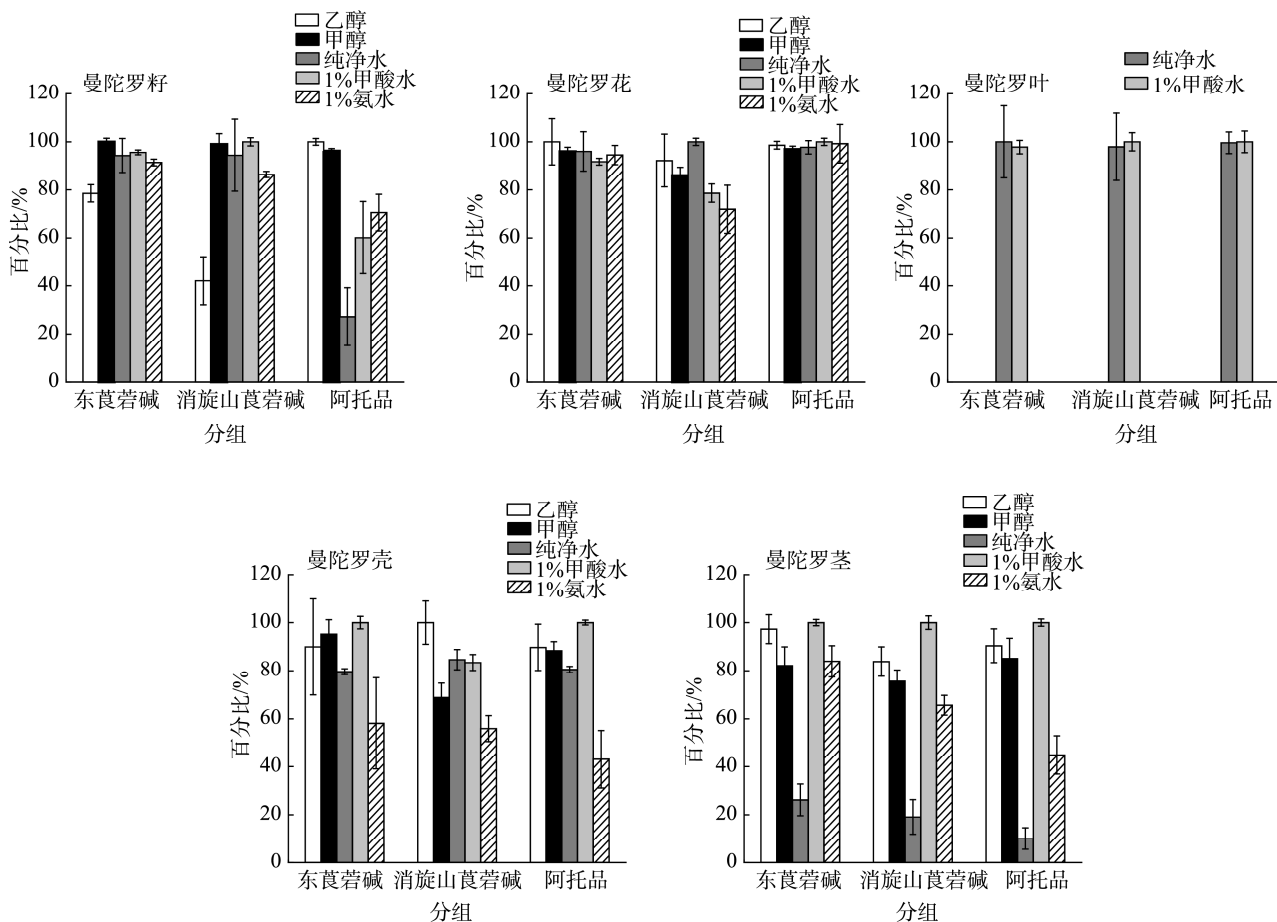


图 4 曼陀罗组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的提取溶剂对比图(n=3)

Fig.4 Comparison of extraction solvents for scopolamine, racanisodamine and atropine in *Datura stramonium* Linn. tissues (n=3)

而对于曼陀罗花, 乙醇的提取效率更高, 选择乙醇作为曼陀罗花的提取溶剂。壳、叶和茎, 使用 1%甲酸水能够最大程度的把 3 种生物碱提取出来, 于是选择 1%甲酸水作为曼陀罗籽的提取溶剂。另外, 醇类提取曼陀罗叶的同时会把叶绿素提取出来, 影响后续的上机测定, 因此不建议用醇类提取曼陀罗叶。

2.4 超声时间的选择

比较了不同超声时间对曼陀罗提取效率的影响。结果见图 5。假设提取效率最高回收率为 100%, 由图 5 可知, 当超声时间为 5 min 时, 曼陀罗籽、叶和花中 3 种生物碱提取效率最高; 而当超声时间为 20 min 时, 壳和茎中 3 种生物碱提取效率最高, 因此确定籽、叶和花的超声时间为 5 min, 壳和茎的超声时间为 20 min。

2.5 方法学考察

2.5.1 基质效应结果

基质效应结果见表 3, 表 3 结果表明, 3 种目标物的基质效应 $\pm 25\%$ 以内^[27,31], 说明目标物受基质效应影响较小, 因此选用溶剂标准曲线。

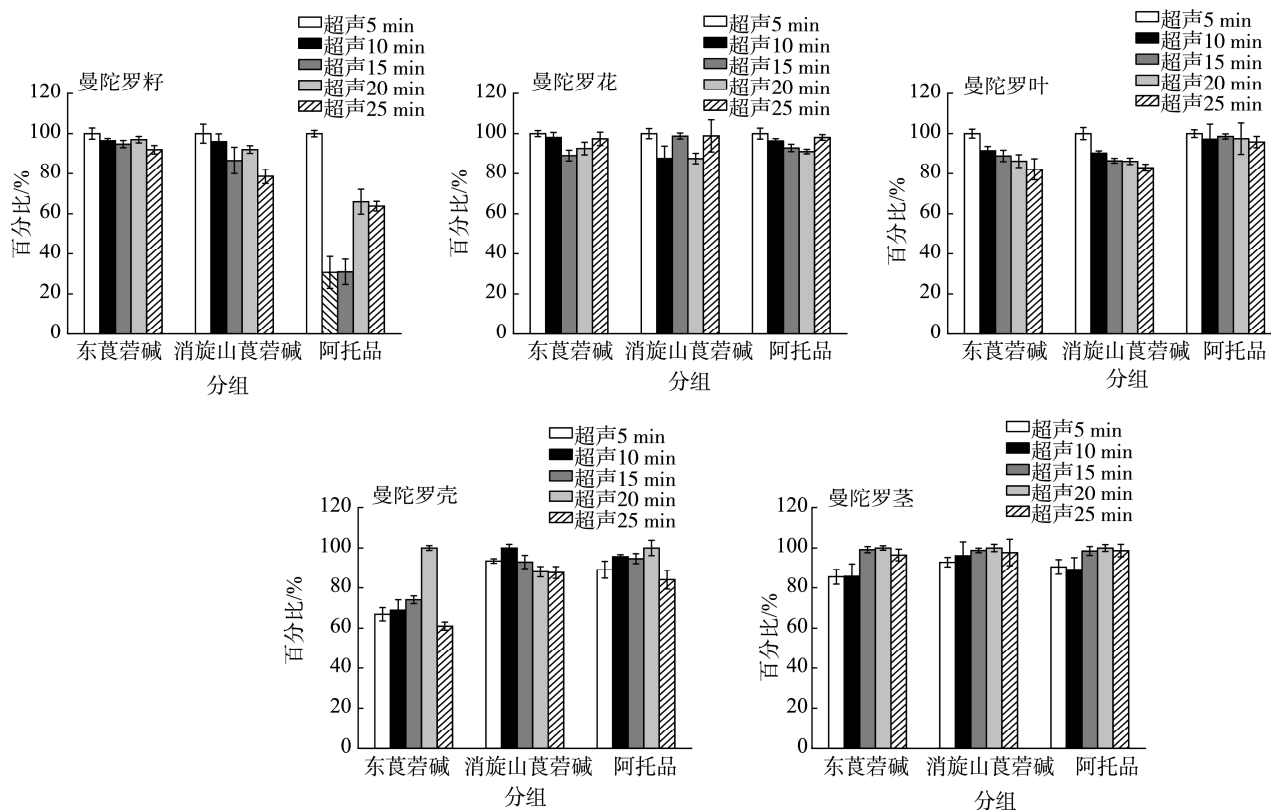
图5 曼陀罗组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的超声时间对比图($n=3$)Fig.5 Comparison of ultrasound times of scopolamine, racanisodamine and atropine in *Datura stramonium* Linn. tissues ($n=3$)

表3 东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品在曼陀罗各种组织中的MEs

Table 3 MEs of scopolamine, racanisodamine and atropine in various tissues of *Datura stramonium* Linn.

样品	化合物名称	MEs/%
曼陀罗籽	东莨菪碱	-18.2
	消旋山莨菪碱	-23.2
	阿托品	-23.6
曼陀罗花	东莨菪碱	-2.3
	消旋山莨菪碱	-16.5
	阿托品	-23.7
曼陀罗叶	东莨菪碱	-15.1
	消旋山莨菪碱	-14.2
	阿托品	21.4
曼陀罗壳	东莨菪碱	-3.8
	消旋山莨菪碱	6.7
	阿托品	21.6
曼陀罗茎	东莨菪碱	-1.4
	消旋山莨菪碱	6.2
	阿托品	-0.5

2.5.2 线性关系、检出限和定量限

精密吸取混合标准工作液用10%乙腈稀释逐级稀释, 配制0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ng/mL的系列线性溶液。使用1.5.1及1.5.2中色谱条件与质谱条件进行测定, 以目标峰

面积(消旋山莨菪碱以两个峰面积之和)为纵坐标(Y), 标准品浓度为横坐标(X, ng/mL)做标准曲线。在0.1~10.0 ng/mL质量浓度范围, 3种目标物在各基质中线性相关系数 $r \geq 0.999$, 线性关系良好。见表4。

表4 东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的线性范围、线性方程、相关系数、检出限与定量限

Table 4 Ranges of linearity, regression equations, correlations, limits of detection, limits of quantitation of scopolamine, racanisodamine and atropine

化合物名称	线性范围/(ng/mL)	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
东莨菪碱		$Y=4.398 \times 10^5 X + 1419$	0.99995	30	80
消旋山莨菪碱	0.1~10.0	$Y=1.818 \times 10^5 X + 786.6$	0.99999	60	200
阿托品		$Y=6.876 \times 10^5 X + 5147$	0.99997	76	253

2.5.3 准确度和精密度试验

称取曼陀罗样品各18份。在样品中添加3种浓度的混合标准溶液各0.1 mL, 每个浓度水平平行6份, 使得上机测定前试液中待测物理论质量浓度分别为1.6、4.0、8.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。计算平均回收率反映准确度, 计算平行样相对标准偏差(relative standard deviation, RSDs)反映精密度(表5)。

表 5 不同加标水平的回收率和精密度
Table 5 Recovery rates and precision at different spiked levels

样品	检测物	加标量 ($\mu\text{g/mL}$)	平均 回收率/%	RSDs /%	
曼陀罗籽	东莨菪碱	1.6	86.9	6.3	
		4.0	101.0	6.2	
		8.0	107.0	1.4	
	消旋山莨菪碱	1.6	87.5	1.1	
		4.0	93.4	3.8	
		8.0	98.8	1.4	
		阿托品	1.6	82.6	2.2
			4.0	93.7	3.2
			8.0	98.9	0.8
曼陀罗花	东莨菪碱	1.6	84.6	1.5	
		4.0	97.0	2.2	
		8.0	112.0	1.5	
	消旋山莨菪碱	1.6	87.2	3.2	
		4.0	98.4	2.8	
		8.0	110.0	1.5	
		阿托品	1.6	86.2	3.8
			4.0	100.0	5.7
			8.0	112.0	4.7
曼陀罗叶	东莨菪碱	1.6	81.9	1.9	
		4.0	105.0	3.6	
		8.0	115.0	1.4	
	消旋山莨菪碱	1.6	94.8	1.8	
		4.0	109.0	2.1	
		8.0	111.0	5.7	
		阿托品	1.6	82.4	2.1
			4.0	95.7	2.5
			8.0	113.0	1.0
曼陀罗壳	东莨菪碱	1.6	101.0	1.2	
		4.0	113.0	2.4	
		8.0	114.0	3.8	
	消旋山莨菪碱	1.6	104.0	3.5	
		4.0	106.0	3.5	
		8.0	108.0	1.6	
		阿托品	1.6	94.2	7.2
			4.0	110.2	5.8
			8.0	111.0	4.3
曼陀罗茎	东莨菪碱	1.6	86.1	4.2	
		4.0	96.2	2.1	
		8.0	112.0	3.2	
	消旋山莨菪碱	1.6	88.3	1.7	
		4.0	93.8	0.7	
		8.0	117.0	1.3	
		阿托品	1.6	83.1	3.0
			4.0	94.8	3.2
			8.0	117.0	1.6

3 种生物碱在曼陀罗组织中的平均回收率在 81.9%~117.0% 间, RSDs 在 0.7%~7.2% 之间($n=6$), 准确度、精密度均符合检测需求, 表明曼陀罗组织中 3 种生物碱的分析检测方法是可行的。

3 结 论

本研究建立了 LC-MS/MS 测定曼陀罗多种组织中东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品的分析方法。本方法与卫生标准 WS/T 3—1996《曼陀罗食物中毒诊断标准及处理原则》相比, 检测对象由曼陀罗浆果、种子和叶子拓宽到曼陀罗种子、叶子、花、壳和茎, 检测仪器改用灵敏度更高、定性定量能力更好的液相色谱联用质谱仪。与现有曼陀罗中毒检测文献相比, 该方法操作快速, 无需净化过程, 节省了前处理时间, 而且选择性好、定性准确、定量限远远低于中毒的最低剂量, 可规避假阳性, 符合曼陀罗有毒植物中毒的应急检测要求。东莨菪碱、消旋山莨菪碱和阿托品在 0.1~10.0 ng/mL 质量浓度范围内线性良好, 相关系数 $r>0.999$, 定量限为 80~253 $\mu\text{g/kg}$, 在低、中、高 3 个浓度水平的加标回收率范围为 81.9%~117.0%, RSD 在 0.7%~7.2%。说明本方法前处理简单, 能满足曼陀罗样品中生物碱的检测需求, 可以为制定曼陀罗食品安全地方标准提供可靠的技术支持。

参考文献

- [1] Editorial Committee of Flora of Inner Mongolia. Flora of Inner Mongolia [M]. 2nd ed. Hohhot: Inner Mongolia People's Publishing House, 1992.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
National Pharmacopoeia Commission. The People's Republic of China: Part I [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [3] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准(第 7 册)[M]. 昆明: 云南科技出版社, 2005.
Yunnan Province Food and Drug Administration. Yunnan Provincial standard for Chinese materia medica (Vol 7) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2005.
- [4] 张宏利, 杨学军, 刘文国, 等. 曼陀罗化学成分与生物活性研究现状及展望[J]. 西北林学院学报, 2004(2): 98.
ZHANG HL, YANG XJ, LIU WG, et al. Current status and prospect of research on chemical composition and biological activity of *Datura stramonium* [J]. Journal of Northwest Forestry University, 2004(2): 98.
- [5] SHARMA M, DHALIWAL I, RANA K, et al. Phytochemistry, pharmacology, and toxicology of datura species—A review [J]. Antioxidants, 2021, 10: 1291.
- [6] 徐宁, 冉俊祥, 杨占臣, 等. 曼陀罗毒性的研究进展[J]. 检验检疫学报, 2009(1): 62.

- XU N, RAN JX, YANG ZC, *et al.* Research progress on the toxicity of *Datura stramonium* [J]. *Journal of Inspection and Quarantine*, 2009(1): 62.
- [7] JAKABOVA S, VINCZE L, FARKAS A, *et al.* Determination of tropane alkaloids atropine and scopolamine by liquid chromatography-mass spectrometry in plant organs of *Datura* species [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1232: 295–301.
- [8] 程明. 曼陀罗杀鼠活性成分的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2007.
- CHENG M. Research on rodenticidal active ingredients of *Mandragora* [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2007.
- [9] 中华预防医学会中毒控制分会, 急性曼陀罗中毒诊断与治疗专家共识组. 急性曼陀罗中毒诊断与治疗中国专家共识[J]. *中华急诊医学杂志*, 2023, 32(12): 1610–1616.
- Chinese Society of Preventive Medicine, Poison Control Branch, Expert Consensus Group on Diagnosis and Treatment of Acute Mandrake Poisoning. Chinese expert consensus on diagnosis and treatment of acute mandrake poisoning [J]. *Chinese Journal of Emergency Medicine*, 2023, 32(12): 1610–1616.
- [10] 胡秀清, 黄唐嘉. 泉州市 9 起曼陀罗中毒事件调查分析[J]. *应用预防医学*, 2023(5): 344.
- HU XQ, HUANG TJ. Investigation and analysis of nine cases of mandrake poisoning in Quanzhou City [J]. *Journal of Applied Preventive Medicine*, 2023(5): 344.
- [11] 张盛, 蔡旗旗, 林弘航, 等. 一起社区群体性急性曼陀罗籽中毒 5 例救治体会[J]. *中国乡村医药*, 2020, 27(19): 30.
- ZHANG S, CAI QQ, LIN HH, *et al.* Rescue and treatment of five cases of acute mandarin seed poisoning in a community group [J]. *Chinese Journal of Rural Medicine and Pharmacy*, 2020, 27(19): 30.
- [12] 赵春云, 王双双, 苏颖喆, 等. 9 例急性曼陀罗中毒患者的临床护理[J]. *中国工业医学杂志*, 2024, 37(1): 103.
- ZHAO CY, WANG SS, SU YZ, *et al.* Clinical care of 9 patients with acute mandrake poisoning [J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2024, 37(1): 103.
- [13] 刘素芬, 苗思慧, 张芝兰, 等. 一起曼陀罗花中毒事件的调查[J]. *海峡预防医学杂志*, 2015, 21(1): 49–50.
- LIU SF, MIAO SH, ZHANG ZL, *et al.* Investigation of an incident of Mandala flower poisoning [J]. *Strait Journal of Preventive Medicine*, 2015, 21(1): 49–50.
- [14] 陈源珍. 一起误服曼陀罗花茶水食物中毒的调查报告[J]. *医学动物防制*, 2010, 26(10): 966.
- CHEN YZ. Investigation report on food poisoning caused by accidental ingestion of *Datura stramonium* flower tea and food [J]. *Journal of Medical Pest Control*, 2010, 26(10): 966.
- [15] 胡梦涓, 吴义刚, 潘裕民, 等. 2018—2023 年国内曼陀罗中毒事件文献分析[J]. *中国工业医学杂志*, 2024, 37(5): 491–494.
- HU MJ, WU YG, PAN YM, *et al.* Literature analysis of mandala poisoning incidents in China from 2018 to 2023 [J]. *Chinese Journal of Industrial Medicine*, 2024, 37(5): 491–494.
- [16] 李晓华, 潘奕夫, 韩世明. 朔州市一起曼陀罗引起食物中毒事件的调查[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023(3): 443.
- LI XH, PAN YF, HAN SM. Investigation of a food poisoning incident caused by mandarins in Shuozhou City [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023(3): 443.
- [17] 朱卫敏, 邓朝晖, 姚强, 等. 高效液相色谱法测定曼陀罗子不同炮制品中阿托品与东莨菪碱的含量[J]. *中国医院用药评价与分析*, 2020(11): 1337.
- ZHU WM, DENG ZH, YAO Q, *et al.* Determination of atropine and scopolamine in different concoctions of mandarin seed by high performance liquid chromatography [J]. *Evaluation and Analysis of Drug-Use in Hospitals of China*, 2020(11): 1337.
- [18] 薛培凤, 陈玉荣, 青梅, 等. HPLC 测定蒙药曼陀罗子中东莨菪碱的含量[J]. *中国现代应用药学*, 2011, 28(2): 164–167.
- XUE PF, CHEN YR, QING M, *et al.* Determination of scopolamine in *Datura stramonium* by HPLC [J]. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, 2011, 28(2): 164–167.
- [19] 李红红, 陈朋朋, 付传香, 等. HPLC 法同步测定洋金花中东莨菪碱和莨菪碱的含量[J]. *安徽化工*, 2018, 44(5): 92–94.
- LI HH, CHEN PP, FU CX, *et al.* Studies on the content determination of scopolamine and hyoscyamine in *Datura metel* by HPLC [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2018, 44(5): 92–94.
- [20] 付传香, 郑悦, 王婷婷, 等. RP-HPLC 法测定洋金花中东莨菪碱的含量[J]. *包装与食品机械*, 2017, 35(5): 65–68.
- FU CX, ZHENG Y, WANG TT, *et al.* Determination of scopolamine in hindu *Datura* by RP-HPLC [J]. *Packaging and Food Machinery*, 2017, 35(5): 65–68.
- [21] 马相锋, 吴人杰, 张扬, 等. RP-HPLC 法同时测定洋金花中东莨菪碱和阿托品的含量[J]. *现代医院*, 2011, 11(6): 5–7.
- MA XF, WU RJ, ZHANG Y, *et al.* RP-HPLC determination of scopolamine and atropine in flos daturae at the same time [J]. *Modern Hospital*, 2011, 11(6): 5–7.
- [22] 杨汝琪, 董丽荣, 刘奕麟, 等. 高效液相色谱法测定曼陀罗叶中东莨菪碱和阿托品的含量[J]. *云南化工*, 2023(5): 73.
- YANG RQ, DONG LR, LIU YL, *et al.* Determination of scopolamine and atropine in *Mandragora* leaves by high performance liquid chromatography [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023(5): 73.
- [23] 刘国宇, 崔新爱, 李艳, 等. HPLC 法测定不同花色木本曼陀罗中莨菪碱和东莨菪碱含量[J]. *应用化工*, 2019, 48(11): 2787–2790.
- LIU GY, CUI XAI, LI Y, *et al.* Determination of hyoscyamine and scopolamine in different colorful *Brugmansia arborea* by HPLC [J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48 (11): 2787–2790.

- [24] 张秋萍, 王春民, 马晓艳. 气相色谱-质谱法测定曼陀罗药酒中莨菪碱的含量[J]. 食品安全导刊, 2021(Z1): 62-63.
ZHANG QP, WANG CM, MA XY. Determination of scopolamine in *Datura* medicinal wine by GC-MS [J]. China Food Safety Magazine, 2021(Z1): 62-63.
- [25] 杜鸿雁, 宋歌, 董颖, 等. LC-MS/MS 检测全血中的东莨菪碱和阿托品[C]. 厦门: 第三届全国质谱分析学术报告会摘要集, 2017.
DU HY, SONG G, DONG Y, *et al.* Determination of scopolamine and atropine in whole blood by LC-MS/MS [C]. Xiamen: Abstract Collection of the Third National Academic Report Conference on Mass Spectrometry Analysis, 2017.
- [26] 余彩蒙, 杜鸿雁, 王芳琳, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测全血中的东莨菪碱和阿托品[J]. 刑事技术, 2017(2): 133.
SHE CM, DU HY, WANG FL, *et al.* Determination of scopolamine and atropine in whole blood by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Forensic Science and Technology, 2017(2): 133.
- [27] 刘悦鑫, 田方东, 李昕怡, 等. LC-MS/MS 法检测血液和尿液中东莨菪碱和阿托品[J]. 昆明医科大学学报, 2022(9): 147.
LIU YX, TIAN FD, LI XY, *et al.* Determination of scopolamine and atropine in blood and urine by LC-MS/MS [J]. Journal of Kunming Medical University, 2022(9): 147.
- [28] 蔡玉刚, 吴永富, 任瑾瑜, 等. SLE-HPLC-MS/MS 法检测血、尿中东莨菪碱、山莨菪碱和阿托品[J]. 刑事技术, 2025, 50(2): 169-174.
CAI YG, WU YF, REN JY, *et al.* Determination of scopolamine, anisodamine and atropine in blood and urine by SLE-HPLC-MS/MS [J]. Forensic Science and Technology, 2025, 50(2): 169-174.
- [29] 国家药典委员会. 中华人民共和国: 二部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
National Pharmacopoeia Commission. The People's Republic of China: Part II [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2020.
- [30] 孙海翔, 张林, 陈欢林. 聚四氟乙烯膜的亲水化改性研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(4): 378-382.
SUN HX, ZHANG L, CHEN HL. Advances on hydrophilic modification of polytetrafluoroethylene porous membrane [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(4): 378-382.
- [31] 陈颖, 曹苏仙, 倪梅林, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测羊肉中 20 种大环内酯类和林可胺类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(6): 132-140.
CHEN Y, CAO SX, NI ML, *et al.* Determination of 20 kinds of macrolides and lincomasides residues in mutton by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(6): 132-140.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)