

盐酸吗啡胍在7种植物源基质中残留分析方法的建立及其在烟草中残留特征解析

刘士领¹, 李晓莉², 朱俊琪¹, 吴海燕¹, 赵 锋¹, 谭辉华¹, 刘燕梅^{1*}

¹广西大学农学院/广西农业环境与农产品安全重点实验室/植物科学国家级实验教学示范中心, 广西 南宁

²广西粮油科学研究所有限公司, 广西 南宁

收稿日期: 2026年6月26日; 录用日期: 2026年7月23日; 发布日期: 2026年7月31日

摘 要

目的: 建立SPE-超高效液相色谱-串联质谱法检测植物源性食品中盐酸吗啡胍残留的分析方法。方法: 样品经三氯乙酸提取, PEP固相萃取柱净化后, 以超高效液相色谱-串联质谱检测, 外标法定量。对提取溶剂、净化条件进行了优化。结果: 在0.01、0.5和5 mg/kg添加水平下, 以最低添加水平0.01 mg/kg作为定量限(LOQ), 各基质的平均回收率为75.1%~95.4%, 相对标准偏差为1.0%~12.0%, 重现性范围为5.1%~9.8%。该方法应用于烟草田间盐酸吗啡胍的残留特性研究, 结果显示, 盐酸吗啡胍在广西、贵州、湖南和云南四省鲜烟叶中的半衰期分别为21.0、15.8、9.8和7.7天, 干烟叶的半衰期为19.3、12.8、8.3、7.7天。结论: 该方法准确度和灵敏度高、重现性好, 适用于烟草、番茄、辣椒等植物源基质中盐酸吗啡胍的残留检测, 其消解动态数据为盐酸吗啡胍的在烟草上的合理使用提供了参考依据, 也为我国制定其在烟草上的最大残留限量提供了重要数据参考。

关键词

盐酸吗啡胍, 植物源基质源, 分析方法, 烟草, 残留特征

Development of an Analytical Method for the Residue of Moroxydine in Plant-Derived Matrix and the Dissipation in Tobacco

Shiling Liu¹, Xiaoli Li², Junqi Zhu¹, Haiyan Wu¹, Feng Zhao¹, Huihua Tan¹, Yanmei Liu^{1*}

¹College of Agriculture, Guangxi University/Guangxi Key Laboratory of Agro-Environment and Agric-Products Safety/National Demonstration Center for Experimental Plant Science Education, Nanning Guangxi

²Guangxi Grain and Oil Science Research Institute Co., Ltd., Nanning Guangxi

*通讯作者。

文章引用: 刘士领, 李晓莉, 朱俊琪, 吴海燕, 赵锋, 谭辉华, 刘燕梅. 盐酸吗啡胍在 7 种植物源基质中残留分析方法的建立及其在烟草中残留特征解析[J]. 农业科学, 2026, 16(7): 1139-1148. DOI: 10.12677/hjas.2026.167137

Abstract

Aims: To establish a SPE-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for detecting moroxydine residues in plant-derived foods. **[Methods]** Samples were extracted with trichloroacetic acid, purified using PEP solid-phase extraction columns, and analysed by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry with external standard quantification. Extraction solvents and purification were optimised. **Results:** At spiked levels of 0.01, 0.5, and 5 mg/kg, the limit of quantification (LOQ) was set at the lowest spiked level of 0.01 mg/kg. Average recovery rates ranged from 75.1% to 95.4% across matrices, with relative standard deviations (RSD) between 1.0% and 12.0% and reproducibility ranges from 5.1% to 9.8%. This method was applied to investigate the residue characteristics of moroxydine in tobacco fields. Results indicated half-lives of 21.0, 15.8, 9.8, and 7.7 days for fresh tobacco leaves in Guangxi, Guizhou, Hunan, and Yunnan provinces respectively, with half-lives of 19.3, 12.8, 8.3, and 7.7 days for dried tobacco leaves. **Conclusion:** The method has high accuracy, high sensitivity and good reproducibility, and is suitable for the detection of moroxydine residues in plant-derived matrices such as tobacco, tomatoes, and peppers. Its digestion kinetic data provide a reference basis for the rational application of moroxydine in tobacco cultivation and provides reference data for the rational use and registration of moroxydine.

Keywords

Moroxydine Hydrochloride, Plant-Derived Matrix, Residues, Tobacco, UPLC-MS/MS

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

盐酸吗啉胍(Moroxydine hydrochloride)是一种非核苷类广谱抗病毒药物,自1959年首次报道以来,因其疗效确切、毒性低,被广泛用于治疗RNA和DNA病毒[1]引起的流感、丙型肝炎、腮腺炎、水痘、带状疱疹、麻疹等病毒病[2]。近年来,中国对其在农业上的应用进行了大量研究,发现其可抑制植物病毒DNA和RNA聚合酶活性及蛋白质合成,从而抑制病毒复制[3]。目前,已有多种剂型在国内多种植物上(烟草,水稻,番茄,辣椒)获得登记,成为防治植物病毒病的重要农药。

现有的研究大多集中于其药效[4]、药理[5]和药代动力学[6],残留检测方法多针对药品和动物组织[7]-[9];而农产品中残留检测方法较少,且存在效率低、操作复杂等问题[10]-[12]。现有烟草中盐酸吗啉胍残留检测方法多采用液液萃取结合高效液相色谱法,虽可满足基本定量需求,但前处理过程存在操作繁琐(提取过程需经两次超声提取及多次抽滤,操作繁琐耗时)、有机溶剂用量大(净化步骤采用多次液-液萃取,有机溶剂三氯甲烷、二氯甲烷消耗量大)、单次样品处理时间长等不足,且低浓度水平下方法精密度较差,难以适应大量样品的快速筛查[10]。因此,开发简便、高效、环境友好的样品前处理技术仍具有重要意义。根据国家标准(GB 2763-2021),盐酸吗啉胍(Moroxydine hydrochloride)的残留定义以“吗啉胍(Moroxydine)”为准。因此,亟需开发一种简单、快速、高效的植物源基质中吗啉胍残留检测方法。

烟草是中国重要的非粮食经济作物, 农药使用量高, 残留问题备受关注[13]。目前烟草中残留检测方法多采用分散固相萃取(d-SPE)、液液微萃取、SPE 等前处理技术[14][15]。吗啉胍是烟草花叶病毒防治的重要药剂。因此, 建立其在烟草中的残留检测方法并研究其消解动态, 对于保障烟草安全生产具有重要意义。

本研究旨在开发一种基于 SPE-UPLC-MS/MS 快速分析植物源基质中的吗啉胍残留方法, 并研究其在烟草中的消解动态。该方法将为植物源基质中吗啉胍残留分析提供参考, 同时为吗啉胍在烟草中的残留检测提供技术支持。

2. 材料与方法

2.1. 仪器和试剂

仪器: Agilent 1290 超高效液相色谱串联 Agilent 6460B 三重四极杆质谱(ESI 源)、Waters CORTECS T₃ (150 × 2.1 mm, 2.7 μm)、CQ25-12D 超声波清洗机(宁波江南仪器厂)、N-EVAP 11 型氮吹仪(美国 Organomation 公司)、Vortex Genius 3 涡流混合器(德国 IKA 集团); BS110S 电子天平(北京塞多利斯天平有限公司)、TDL-40B 台式离心机(上海安亭仪器有限公司)、有机相针式过滤器(上海安谱实验科技股份有限公司)。

试剂和化学品: 盐酸吗啉胍标准品(CAS 号: 3160-91-6, 纯度 ≥ 99%)购自 First Standard (天津); 28% 宁南·吗啉胍水剂(其中吗啉胍含量为 24%)由陕西恒田生物农业有限公司提供。色谱级乙腈、甲酸和超纯水分别购自德国 Merck、天津科密欧化学试剂有限公司和杭州娃哈哈集团; Cleanert-PEP (极性增强聚合物)、Cleanert-S C₁₈、Cleanert-Silica 固相萃取柱均购自天津 Agela Technologies。实验所用其余化学品均为分析纯。

2.2. 田间试验

田间试验: 2021 年在广西(云烟 88)、贵州(云烟 87)、云南(云烟 87)、湖南(云烟 88)四地开展试验, 选取未使用过吗啉胍的烟田。每块试验田设处理区(100 m², 一次重复)与对照区, 区间设缓冲带。在烟草生长至 Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt and Chemical industry (BBCH)生育期为 46-71 (广西: 55; 贵州: 71; 云南: 51; 湖南: 46)且植株叶片完整健康时, 使用背负式电动喷雾器(喷液量: 480 mL/30 s), 以 216 g a.i./ha (最高推荐剂量)喷施 24% 宁南·吗啉胍水剂, 每间隔 7 d 喷一次药, 共喷 3 次。对照区不施药, 于首次和末次采样时收取空白烟叶。分别于施药后 2 h 及 5、10、20、30、40 d 采集代表性(采用随机法从不少于 12 个点上采集生长正常、无病害的鲜烟叶样本, 不少于 2 Kg)烟叶, 经实验室三段式烘烤制备鲜样与干样, 混匀后-20℃保存。

贮藏稳定性: 按 NY/T 3094-2017 测定。称取 2 g 鲜/干烟叶于离心管, 加 10 mg/L 标准溶液 100 μL (理论浓度 0.5 mg/kg), 涡旋 1 min。0 d 样品静置 30 min 后提取净化; 其余样品密封-20℃保存, 分别于 1、3、4 个月检测。

2.3. 样品前处理

2.3.1. 样品制备

田间采集的新鲜烟叶分为两部分: 一部分用软刷去除表面细土和沙尘, 去除主脉(烟梗)后剪成约 1 cm 小块作为新鲜烟叶样品。另一部分用于制备干烟叶样品(取新鲜烟叶经三段式烘烤(温度 ≤ 68℃)后去梗、粉碎并混匀)。辣椒、番茄、水稻植株、稻壳和糙米均由广西大学农药与环境毒理研究所提供, 经均质机切碎后于-20℃保存。除消解试验样品外, 其余样品均未检出目标化合物。

2.3.2. 提取与净化

称取约 2 g 均质样品于 100 mL 聚四氟乙烯离心管中, 加入 20 mL 5%三氯乙酸溶液和 10 mL 二氯甲烷(用于去除脂质、脂溶性杂质及色素), 浸泡 30 min 后, 盖紧管盖, 于 2500 rpm 涡旋 15 min, 再超声 15 min, 最后 4000 rpm 离心 5 min, 待净化。

PEP 柱依次用 5 mL 甲醇和 5 mL 去离子水活化后, 取 2 mL 上清液上样, 弃去流出液; 高极性的吗啉胍及部分杂质被保留, 其余组分直接流出。随后用 5 mL 去离子水淋洗, 再用 3 mL 甲醇洗脱。收集洗脱液, 40℃氮气吹干, 残渣用 1 mL 超纯水复溶, 过 0.22 μm 双层尼龙膜后待 UPLC-MS/MS 测定。

2.4. 仪器检测条件

色谱系统: Agilent 1290 超高效液相色谱串联 Agilent 6460B 三重四极杆质谱(ESI 源)。色谱柱: Waters CORTECS T₃ (150 × 2.1 mm, 2.7 μm), 柱温 35℃, 进样量 3 μL。流动相: 0.1%甲酸水 - 乙腈(90~10, v/v), 流速 0.3 mL/min, 运行时间 5 min。

质谱条件: 电离方式: ESI⁺, 多反应监测(MRM)毛细管电压: 4000 V; 离子源温度: 330℃雾化气: 氮气(99.95%), 45 psi。干燥气: 13 L/min, 15 psi。详细 MRM 参数见表 1。数据采集与分析采用 MassLynx NT 4.2 软件。

Table 1. UHPLC-MS/MS detection parameters

表 1. 超高效液相色谱 - 质谱/质谱检测参数

农药	分子量	保留时间 Min	多反应监测模式(m/z)	碎裂电压(V)	碰撞能(eV)
吗啉胍	171.2	1.1	172.1/113.1*	60	20
			172.1/130.1	60	16

注: *为定量离子。

2.5. 标准溶液的配制

用超纯水配制 10 mg/L 吗啉胍储备液, 再用超纯水逐级稀释成 1、0.5、0.1、0.05、0.01、0.002 mg/L 系列标准溶液。另取 10 mg/L 储备液, 用空白基质提取液稀释并涡旋混匀, 制得 1 mg/L 基质匹配标准溶液, 随后再用空白基质提取液逐级稀释成 1、0.5、0.1、0.01、0.002 mg/L 系列基质匹配标准溶液, 用于定量分析。

2.6. 方法验证

依据合格评定化学分析方法确认和验证指南, 评估特异性、定量限(LOQ)、准确度与精密度。特异性: 分析空白对照样品(辣椒、番茄、鲜/干烟叶、水稻植株、稻壳、糙米)及标准溶液, 确认目标峰无干扰。线性: 用 0.002~1 mg/L 共 5 个水平的标准溶液和基质匹配标准溶液各 3 次进样, 计算线性。因所有基质均存在显著基质效应, 定量采用基质匹配标准曲线。LOQ: 以回收率与精密度可接受的最低添加水平作为 LOQ。准确度和精密度: 连续 3 d 在空白样品中添加 0.01、0.5、5 mg/kg 三个水平, 每水平 5 次重复, 计算回收率及 RSD。

2.7. 数据处理

消解动力学采用一级动力学方程:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \tag{1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$$

(2)

其中 C_0 为初始浓度, C_t 为 t 时浓度, k 为消解速率常数, $t_{1/2} = \ln 2/k$ 为半衰期。

3. 结果与分析

3.1. UPLC 与 MS 参数优化

为获得最佳质谱条件, 将标准溶液直接注入质谱(不经过色谱柱)。首先在全扫描模式下记录 m/z 50~300 的谱图, 发现正离子模式下的离子化效率显著高于负离子模式; 故选择 $[M+H]^+$ 作为母离子。随后采用选择离子监测(SIM)模式优化母离子碎裂电压, 再以产物离子模式获得稳定且丰度高的子离子, 并在MRM模式下优化碰撞能量直至响应最高。最终母离子、子离子、碎裂电压及碰撞能量等参数见表1。

鉴于吗啉胍极性高, 在相同色谱条件下比较了CORTECS T₃ (150 × 2.1 mm, 2.7 μm)、XBridge C₁₈ (150 × 2.1 mm, 3.5 μm)和CORTECS C₁₈ (150 × 2.1 mm, 2.7 μm)三根色谱柱。CORTECS T₃ 在高水相流动相中具有更好的保留与更高响应, 其表面多孔颗粒可显著降低背压并提供优异峰形, 故被选用于后续分离。进一步比较流动相发现, 乙腈-0.1%甲酸水与甲醇-0.1%甲酸水均能提供良好峰形与响应, 但前者柱压更低且兼顾极性, 因此最终采用乙腈-0.1%甲酸水体系。

3.2. 提取条件优化

安梦尧等研究表明, 吗啉胍极性极高, 溶解度顺序为水 > 甲醇 > 乙腈[16]。因其为酸性盐, 在酸性水溶液中溶解度大且稳定, 以往多采用5%三氯乙酸(TCA)作为提取溶剂。本文比较了甲酸水、甲醇、乙腈和5% TCA 四种溶剂的提取效率(图1)。甲酸水对6种基质回收良好, 但稻壳回收率 < 70%; 甲醇结果类似; 乙腈因极性不足, 各基质回收普遍 < 70%; 而5% TCA 提供理想酸性环境, 吗啉胍回收率与RSD均符合农药残留检测要求, 且对7种基质均表现稳定。

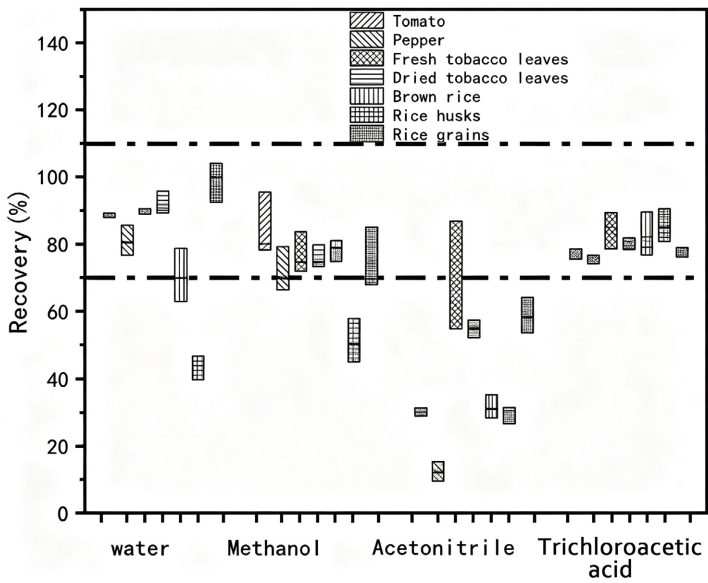


Figure 1. Effect of different extraction solvents on the recovery of morpholine in different matrices
图1. 不同萃取溶剂对不同基质中吗啉胍回收率的影响

乙腈是常规农药提取中最常用且有效的溶剂之一。对于一些对pH敏感的农药, 向乙腈中加入氨水或甲酸也可满足提取需求。甲醇是一种强极性有机溶剂, 通常与水混合用于提取强极性农药。虽然常规提

取方法在大多数基质中效果良好,但在某些复杂基质中效果不佳。例如,烟草含有大量叶绿素、生物碱和腐胺类物质,这些成分不仅影响提取效率,还增加了后续净化的难度。为解决这一问题,本研究在提取过程中引入了一种简化的液-液萃取步骤,即在提取溶剂加入后加入二氯甲烷,并进行相同的提取操作。二氯甲烷是一种低极性且与水不混溶的有机溶剂,因此在分配阶段可提取低极性杂质,并在离心后与水相分离,从而去除低极性物质的干扰。尽管二氯甲烷对化合物的峰面积没有显著影响,但视觉上可观察到其显著减少了共提取杂质的量[17]。

3.3. 净化条件优化

为降低杂质对色谱系统污染并提高离子化效率,比较了 PEP、C₁₈ 和 Silica 三种固相萃取柱对吗啉胍的回收与净化效果。Cleanert-S C₁₈ 是以高纯球形硅胶为基质的反相 C₁₈ 小柱。与普通 C₁₈ 相比,球形材料粒径均一、流速更稳定;高纯硅胶表面避免了碱性及强极性物质的过度吸附,更适合低浓度待测物的富集,具有键合密度高、低流失、高回收的特点。Cleanert Silica 未键合硅胶的极性萃取柱,弱酸性、强极性,主要用于分离非极性或弱极性化合物、油脂等,尤其适用于结构相近的杂质去除。Cleanert PEP 是功能化聚苯乙烯/二乙烯基苯聚合物柱,表面同时存在亲水与疏水基团,对各类极性及非极性化合物均具有均衡的吸附作用。图 2 给出了吗啉胍在 7 种基质中经三种固相柱处理后的回收率,C₁₈ 柱因吗啉胍极性大,回收仅 20%~60%;Silica 柱除番茄外其余基质回收可满足要求;PEP 柱兼具亲水/疏水基团,对极性与非极性杂质均有较好吸附,7 种基质回收率 70%~110%,RSD 最小,综合效果最佳,故后续选用 PEP 柱。

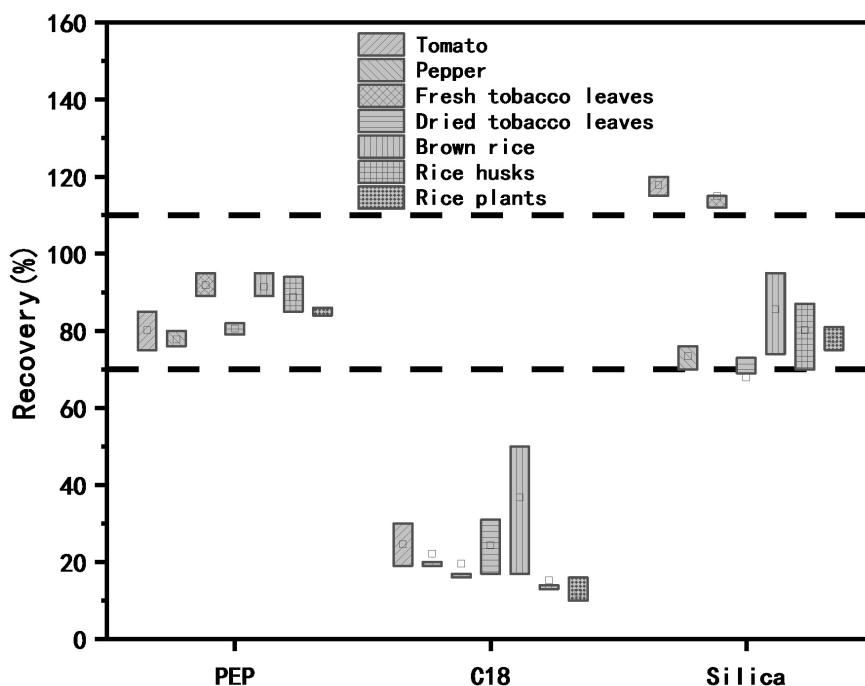


Figure 2. Effect of different solid-phase extraction columns on the recovery of morpholine in different matrices
图 2. 不同固相萃取柱对不同基质中吗啉胍回收率的影响

在确保目标物完全洗脱、获得高回收并节约溶剂的原则下,对洗脱液体积进行了优化。以 5 mL 甲醇分步洗脱,每收集 0.5 mL 检测一次。结果显示 7 种基质的洗脱曲线趋势一致:当洗脱剂体积达到 2.5 mL

时，目标物已完全洗脱；为确保回收最终采用 3 mL。

3.4. 方法验证

按 SANTE/12682/2019 要求评估特异性、线性、LOQ 与基质效应。吗啉胍在 0.002~1 mg/L 范围内线性良好($R^2 \geq 0.9991$)，方法 LOQ 为 0.01 mg/kg (表 2)。

Table 2. Linear regression parameters, matrix effects and limits of quantification for morpholine in different matrices
表 2. 不同基质中吗啉胍的线性回归参数、基质效应及定量限

基质	回归方程	决定系数(R^2)	基质效应(%)	定量限(mg·kg ⁻¹)
水	$y = 3943.2x + 37517.0$	0.9991	-	-
番茄	$y = 533.7x + 637.8$	0.9997	-86.5	0.01
辣椒	$y = 393.1x + 285.4$	0.9999	-90.0	0.01
鲜烟叶	$y = 143.2x + 919.3$	0.9997	-96.4	0.01
干烟叶	$y = 82.1x + 136.1$	0.9995	-97.9	0.01
糙米	$y = 503.3x + 40.9$	0.9999	-87.2	0.01
稻壳	$y = 418.3x + 776.8$	0.9996	-89.4	0.01
植株	$y = 247.2x + 528.7$	0.9991	-93.7	0.01

添加回收试验(0.01, 0.5, 5 mg/kg)表明, 7 种基质平均回收率为 75.1%~95.4%, 日内/日间 RSD 均<12%, 准确度和精密度符合农药残留检测标准(表 3)。7 种样品均呈现显著信号抑制(<-70%)基质效应, 为强基质减弱效应, 故采用基质匹配标准曲线进行定量。

3.5. 田间消解动态

预实验发现, 烟草中吗啉胍的初始沉积量过高, 无法直接进样。为保护仪器、减少目标物在仪器中的残留并提高定量准确性, 本研究采用空白基质提取液对消解试验样品进 10 倍稀释。盐酸吗啉胍的消解方程及半衰期见表 4, 典型消解曲线见图 3。如图 3 所示, 我国广西、湖南、贵州、云南四省(区)鲜烟叶与干烟叶中盐酸吗啉胍的初始残留量分别为 8.36~35.36 mg/kg 和 12.90~96.06 mg/kg; 半衰期范围为 7.7~21.0 d。

在鲜烟叶中, 广西初始沉积量最高(35.63 mg/kg), 云南最低(8.36 mg/kg), 贵州与湖南相近(分别为 17.01 mg/kg 与 17.67 mg/kg)。查询试验期间气象资料可知, 广西地区气温较高、降雨较少, 可能是其初始沉积量高于其余三点的关键原因; 反之, 云南地区高温多雨, 导致初始沉积量偏低。

烟叶经干燥后, 吗啉胍残留被浓缩。测定结果显示, 干烟叶中浓度一般为鲜烟叶的 1.5~6.0 倍。例如, 贵州地区 2 h 鲜烟叶残留量为 17.00 mg/kg, 干烟叶达 96.06 mg/kg; 云南地区鲜烟叶 8.36 mg/kg, 干烟叶 12.90 mg/kg。该差异可能与四地干燥工艺不同有关。

此外, 四地鲜烟叶中吗啉胍的半衰期差异趋势与初始沉积量一致: 广西最长(21.0 d), 云南最短(7.7 d)。有趣的是, 同一地点鲜、干烟叶的半衰期相差不大: 广西鲜烟叶 21.0 d, 干烟叶 19.3 d; 云南鲜、干烟叶均为 7.7 d。因此四地初始沉积量与降解半衰期的差异, 可能由不同的气候条件、土壤特性或微生物群落引起。同时前人的研究表明盐酸吗啉胍在烟草上的消解半衰期为 5.8~9.1 d [10], 在水稻植株上的半衰期为 1.2~4.7 d [12]。而本文中吗啉胍在四地鲜烟叶的半衰期范围为 7.7~21.0 d, 干烟叶的半衰期范围为 7.7~19.3 d。因此本研究不仅暗示了吗啉胍在鲜烟叶中可能有更高的残留半衰期, 也补充了其在干烟草中的残留消解动态, 为我国制订吗啉胍在烟草中的最大残留限量, 提供了数据基础。

Table 3. Accuracy and precision of the method in the seven matrices
表 3. 方法在七种基质中的准确度与精密度

机制	添加水平 (mg·kg ⁻¹)	日内(n = 5)						日间 (n = 15)
		第一天		第二天		第三天		
		平均回收率(%)	RSD _r (%)	平均回收率(%)	RSD _r (%)	平均回收率(%)	RSD _r (%)	RSD _R (%)
番茄	0.01	85.4	7.0	79.1	7.6	83.1	7.3	7.2
	0.5	95.4	6.3	84.4	5.8	85.4	6.1	8.0
	5	83.4	7.5	79.4	6.4	91.1	3.1	7.9
辣椒	0.01	75.1	4.9	77.7	3.6	75.1	5.9	4.6
	0.5	81.7	9.7	83.1	8.7	81.7	8.2	7.7
	5	78.4	12.0	86.1	9.3	82.4	9.7	9.8
鲜烟叶	0.01	91.5	6.2	87.2	6.1	81.5	7.7	7.6
	0.5	86.2	2.9	85.5	6.3	91.5	5.9	5.6
	5	76.2	3.3	91.2	7.8	89.5	5.6	9.8
干烟叶	0.01	85.4	1.1	84.4	5.2	78.8	6.3	5.5
	0.5	79.1	8.2	91.4	8.8	83.8	5.5	9.2
	5	85.1	6.0	83.8	7.1	81.8	2.7	5.2
糙米	0.01	94.8	1.0	89.2	8.5	92.5	2.3	5.1
	0.5	81.5	6.1	91.2	5.5	87.5	8.4	7.6
	5	83.2	8.5	91.8	5.7	91.5	6.4	7.6
稻壳	0.01	79.0	3.2	80.3	2.6	79.0	6.9	4.1
	0.5	79.3	3.0	75.3	4.0	79.3	6.8	5.0
	5	86.0	7.0	95.3	3.2	81.3	9.4	9.1
植株	0.01	91.6	4.3	87.6	7.5	89.3	8.0	6.1
	0.5	87.3	5.5	80.9	6.6	85.3	5.4	6.1
	5	95.3	8.6	85.6	1.5	85.3	6.2	7.8

Table 4. Regression equations, half-lives and initial deposition levels of morpholine in fresh and dried tobacco leaves
表 4. 吗啉胍在新鲜与干烟叶中的回归方程、半衰期及原始沉积量

Matrix	Locality	Regression equation	Coefficient (R ²)	Half-life (day)	The amount of original deposition (mg/kg)
Fresh tobacco leaves	Guizhou	y = 20.650e ^{-0.044x}	0.8161	15.8	17.01
	Yunnan	y = 5.455e ^{-0.090x}	0.9424	7.7	8.36
	Hunan	y = 26.768e ^{-0.071x}	0.8178	9.8	17.67
	Guangxi	y = 33.300e ^{-0.033x}	0.9751	21.0	35.36
Dried tobacco leaves	Guizhou	y = 113.160e ^{-0.054x}	0.8799	12.8	96.06
	Yunnan	y = 13.828e ^{-0.090x}	0.9481	7.7	12.90
	Hunan	y = 67.773e ^{-0.083x}	0.8950	8.3	90.90
	Guangxi	y = 88.891e ^{-0.036x}	0.9163	19.3	91.47

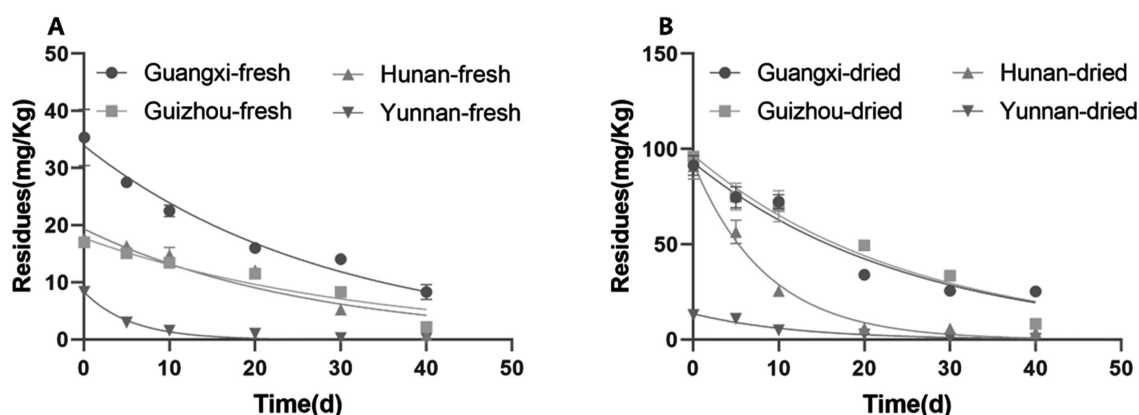


Figure 3. Decay curves for morpholine in fresh and dried tobacco leaves from four regions

图 3. 四地新鲜与干燥烟叶中吗啉胍的消散曲线

3.6. 储藏稳定性

样品储藏稳定性检测结果表明, 在 $\leq -18^{\circ}\text{C}$ 储藏条件下, 120 d 内吗啉胍降解率分别为 17% (鲜烟叶)、18% (干烟叶), 符合相关规定。可见, 吗啉胍在烟草基质中至少可稳定储藏 120 d。

4. 结论

本研究建立并验证了 SPE-UPLC-MS/MS 测定植物源基质中痕量吗啉胍的方法, 并对基质效应、标准曲线的线性关系以及方法的正确度、精密度和灵敏度进行了考察, 证明该方法具有特异性强、线性良好、准确度高、精密度好等优点, 可用于 7 种植物源基质中的吗啉胍定性和定量检测。田间消解试验表明, 吗啉胍在鲜烟叶与干烟叶中的半衰期分别为 7.7~21.0 d 和 7.7~19.3 d。该方法可为其在其它作物中的残留检测提供参考, 消解数据为烟草上吗啉胍的科学合理使用提供了依据, 也为我国制定其在烟草上的最大残留限量提供了重要数据参考。

基金项目

国家现代农业产业技术体系广西蔬菜产业创新团队(nycytxgxcxtd-2023-10-04)。

参考文献

- [1] Yu, X.B., Chen, X.H., Shan, L.P., Hao, K. and Wang, G. (2016) *In Vitro* Antiviral Efficacy of Moroxydine Hydrochloride and Ribavirin against Grass Carp Reovirus and Giant Salamander Iridovirus. *Diseases of Aquatic Organisms*, **121**, 189-199. <https://doi.org/10.3354/dao03053>
- [2] Kathuria, D., Raul, A.D., Wanjari, P. and Bharatam, P.V. (2021) Biguanides: Species with Versatile Therapeutic Applications. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **219**, Article 113378. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2021.113378>
- [3] 陈永对, 李宏光, 刘春明, 等. 2 种不同类型病毒抑制剂防控 TMV 的田间药效比较[J]. *河南农业科学*, 2013, 42(6): 80-84.
- [4] Yu, X.B., Hao, K., Ling, F., Zhu, B. and Wang, G. (2020) *In Vivo* Antiviral Efficacy of Moroxydine Hydrochloride against Grass Carp Reovirus and the Drug Safety Assessment. *Aquaculture Research*, **51**, 1592-1601. <https://doi.org/10.1111/are.14506>
- [5] Yu, X., Hao, K., Li, J., Chen, X., Wang, G. and Ling, F. (2018) Effects of Moroxydine Hydrochloride and Ribavirin on the Cellular Growth and Immune Responses by Inhibition of GCRV Proliferation. *Research in Veterinary Science*, **117**, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2017.11.007>
- [6] Liu, W., Xu, J., Zhou, Y., Chen, J., Ma, J. and Zeng, L. (2016) Pharmacokinetics and Tissue Residues of Moroxydine

- Hydrochloride in Gibel Carp, *Carassius gibelio* after Oral Administration. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics*, **39**, 398-404. <https://doi.org/10.1111/jvp.12289>
- [7] Mu, P.Q., Xu, N.N., Chai, T.T., Jia, Q., Yin, Z., Yang, S., *et al.* (2016) Simultaneous Determination of 14 Antiviral Drugs and Relevant Metabolites in Chicken Muscle by UPLC-MS/MS after Quechers Preparation. *Journal of Chromatography B*, **1023**, 17-23. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.04.036>
- [8] Liu, Z., Yang, F., Yao, M., Lin, Y. and Su, Z. (2015) Simultaneous Determination of Antiviral Drugs in Chicken Tissues by Ultra High Performance Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Separation Science*, **38**, 1784-1793. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401461>
- [9] Fang, W. and Xiang, C. (2014) Dissolution Determination of Acetaminophen and Moroxydine Hydrochloride in Ganmaoqing Capsule by HPLC. *Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy*, **31**, 1245-1248.
- [10] 郑海香, 安凤颖, 胡德禹, 等. 盐酸吗啡在烟草中的检测方法及消解动态研究[J]. 农药科学与管理, 2012, 33(10): 30-34.
- [11] 邵辉, 张玉婷, 李辉, 等. UPLC/MS/MS 法测定番茄中盐酸吗啡残留量[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38(6): 978-981.
- [12] 赵琳, 张晓波, 任红波, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水稻糙米和植株中盐酸吗啡残留[J]. 农药, 2013, 52(11): 815-817.
- [13] López Dávila, E., Houbraken, M., De Rop, J., Wumbei, A., Du Laing, G., Romero Romero, O., *et al.* (2020) Pesticides Residues in Tobacco Smoke: Risk Assessment Study. *Environmental Monitoring and Assessment*, **192**, Article No. 615. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08578-7>
- [14] 周杨全, 徐金丽, 徐光军, 等. 液相色谱-串联质谱法检测吡啶菌胺在烟叶中的残留及消解动态[J]. 农药学报, 2015, 17(5): 585-589.
- [15] 张瑞, 陆舍铭, 丁丽婷, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时快速测定卷烟烟丝中的 6 种生物碱[J]. 分析测试学报, 2011, 30(7): 760-763.
- [16] An, M., Yi, D., Qiu, J., Liu, H., Hu, S., Han, J., *et al.* (2020) Measurement and Correlation for Solubility of Moroxydine Hydrochloride in Pure and Binary Solvents. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **65**, 2611-2618. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00015>
- [17] Li, W.X., Dai, X.F., Pu, E.T., Bian, H., Chen, Z., Zhang, X., *et al.* (2020) HLB-MCX-Based Solid-Phase Extraction Combined with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Simultaneous Determination of Four Agricultural Antibiotics (Kasugamycin, Validamycin A, Ningnanmycin, and Polyoxin B) Residues in Plant-Origin Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **68**, 14025-14037. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04620>