

马铃薯中马来酰肼的迁移安全性研究

孟玲玲¹, 倪力军¹, 王晓威¹, 刘鹏宇¹, 蔡丹旒¹, 黄青春², 栾绍嵘^{1*}

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学药学院, 上海 200237)

摘要: **目的** 考察马来酰肼在马铃薯块茎及芽中的分布、迁移规律。**方法** 离子排斥色谱-紫外法检测马铃薯中马来酰肼含量, 并进行方法验证; 用该方法对马来酰肼在马铃薯中的迁移情况进行考察: 用马来酰肼溶液分别处理马铃薯块茎和马铃薯芽, 考察马来酰肼在不同浓度下向马铃薯块茎中的迁移情况及马来酰肼在马铃薯块茎和芽之间的迁移情况。**结果** 马铃薯块茎在 0.04~8.00 mmol/L 马来酰肼中浸泡 24 h 后, 马铃薯中马来酰肼的含量随着马来酰肼浓度的增加而增加, 当浓度增大到 5.95 mmol/L 时, 马来酰肼在马铃薯中的迁移率趋于稳定, 在 1.47% 左右; 当浸药浓度大于 5.95 mmol/L 时, 马来酰肼在马铃薯中的残留量超过 GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》所规定的 50 mg/kg 的残留限量要求。马铃薯块茎在 5.04 mmol/L 马来酰肼溶液中浸泡 24 h 后, 距离表皮越近, 迁移的马来酰肼含量越高, 马来酰肼在不同马铃薯品种中的迁移能力有差异。用 5 mmol/L 马来酰肼溶液分别处理发芽期马铃薯块茎和马铃薯芽叶, 发现块茎中的马来酰肼会定向向芽叶中迁移并累积, 而芽叶中的马来酰肼不会从芽向块茎迁移。**结论** 该离子排斥色谱-紫外法准确、灵敏, 适用于马铃薯块茎及芽叶中马来酰肼含量的测定, 马来酰肼向马铃薯块茎中的迁移率总体较低。

关键词: 马铃薯; 马来酰肼; 离子排斥色谱-紫外法; 分布与迁移; 安全性考察

Investigation on the migration safety of maleic hydrazine in potatoes

MENG Ling-Ling¹, NI Li-Jun¹, WANG Xiao-Wei¹, LIU Peng-Yu¹, CAI Dan-Ni¹,
HUANG Qing-Chun², LUAN Shao-Rong^{1*}

(1. School of Chemistry & Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the distribution and migration of maleic hydrazide in potato tubers and buds. **Methods** The content of maleic hydrazide in potatoes was detected by ion exclusion chromatography-ultraviolet method, and the method was verified. This method was used to investigate the migration of maleic hydrazide in potato tubers: Potato tubers and potato sprouts were treated with maleic hydrazide solution respectively. The migration of maleic hydrazide to potato tubers at different concentrations and the migration of maleic hydrazide between potato tubers and shoots were investigated. **Results** After potato tubers were soaked in 0.04-8.00 mmol/L maleic hydrazide for 24 hours, the content of maleic hydrazide in tubers increased with the increasing concentration of maleic hydrazide. More than 5.95 mmol/L, the mobility of maleic hydrazide in tuber tended to be stable, around 1.47%. When the

基金项目: 上海市科研计划项目(19391902400)

Fund: Supported by the Shanghai Scientific Research Project (19391902400)

*通信作者: 栾绍嵘, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为离子色谱技术与应用研究。E-mail: srluan@ecust.edu.cn

*Corresponding author: LUAN Shao-Rong, Ph.D, Senior Engineer, East China University of Science and Technology, No.130, Meilong Road, Shanghai 200237, China. E-mail: srluan@ecust.edu.cn

concentration of the maleic hydrazide is more than 5.95 mmol/L, the residual amount of maleic hydrazide in potatoes exceeded the 50 mg/kg residue limit required by GB 2763—2016 "National food safety standard-Maximum residue limit of pesticides in food". After potato tubers were soaked in 5.04 mmol/L maleic hydrazide solution for 24 hours, the closer they were to the epidermis, the higher the content of maleic hydrazide migrated. The migration capacity of maleic hydrazide in different varieties potato was different. Five mmol/L maleic hydrazide solution was used to treat potato tubers and potato buds at the germination stage separately. It was found that the maleic hydrazide in the tubers would migrate to the buds, while maleic hydrazide in buds did not migrate to tuber. **Conclusion** This ion exclusion chromatography-ultraviolet method is accurate, sensitive and suitable for the determination of maleic hydrazide in potatoes. The migration rate of maleozide to potato tubers is generally low.

KEY WORDS: potato; maleic hydrazide; ion exclusion chromatography-ultraviolet method; distribution and transfer; safety inspection

0 引 言

马铃薯是一种重要的经济作物,在储藏过程中通常会发芽、变绿,同时产生一种叫做龙葵碱的剧毒物质,为了抑制发芽,在收获马铃薯前 2~4 周内采取叶面喷洒 0.2% 的马来酰肼(maleic hydrazide, MH)处理。马来酰肼又名抑芽丹^[1],是一种人工合成的植物生长抑制剂^[2],国内最早注册用于控制烟草腋芽的生长,国外注册范围较广,包括烟草、马铃薯、洋葱、柑橘、草坪、观赏植物等^[3],近年来在国内现代农业生产中也被广泛应用。马来酰肼通过抑制植物细胞的分裂,使其光合作用降低,以达到抑制植物腋芽生长的作用^[4],因此常被用于抑制根系作物(马铃薯、土豆、胡萝卜、萝卜、甜菜、洋葱和大蒜等蔬菜)的贮藏期发芽^[5],抑制烟株腋芽和野生杂草的生长,延迟果树出蕾,抑制树枝的生长。

但研究表明马来酰肼在一定剂量下会导致细胞染色体断裂,进而产生细胞毒性^[6],对人体健康产生毒害作用,所以必须将马铃薯中的马来酰肼残余量控制在规定的含量内。对马铃薯等蔬菜中马来酰肼进行检测和安全性评价对保障人类健康生活有重要意义。

国际标准和美国分析化学家协会(Association of Official Analytical Chemists, AOAC)均采用蒸馏-分光光度法分析马来酰肼的残留,但该方法对蒸馏装置要求高、样品前处理复杂、操作烦琐、仪器腐蚀严重。国内外有关马来酰肼在烟草^[7]、大蒜、水果^[8]等植物中的高效检测已开展了大量的研究,目前马来酰肼的检测技术主要有离子色谱法^[9]、液相色谱-串联质谱法^[10-13]、液相色谱法^[14-19]、气相色谱法^[1,7]、分光光度法^[20]、毛细管电泳法^[21]、拉曼光谱法^[22]、固相萃取-差示脉冲伏安法^[23]、化学发光分析法^[24-26]、胶束电动毛细管色谱法^[27]等,其中液相色谱法和气相色谱法前处理复杂、操作烦琐,且很难将马来酰肼与样品基质中的干扰性杂质分开,难以满足实际样品的检测

要求,其他方法前处理较复杂,检测限较高。离子色谱法是高效液相色谱法的一种,从简单的无机阴阳离子^[28]检测到氨基酸^[29]、糖类^[30]以及有机胺^[31]的检测,广泛应用于食品分析、制药、环境等领域。离子色谱法检测马来酰肼前处理简单、检测灵敏度高、检出限低、稳定性好,可实现马来酰肼与基质干扰有效分离。离子排斥色谱法是通过完全磺化的树脂和强酸淋洗液来分离弱酸离子,其保留机制为 Donnan 排斥,根据 pKa 来实现分离。马来酰肼呈酸性,其 pKa 为 5.7,可用离子排斥色谱法进行分离检测;马来酰肼的结构中存在双键或者羰基等发色基团,能吸收紫外光,可采用紫外检测器进行检测。基于马来酰肼的弱酸性及离子色谱的分离检测原理,本研究采用离子排斥-紫外法测定实际样品中马来酰肼的含量。

市场调查发现,部分菜农在马铃薯收获前通过叶面喷洒马来酰肼的方式抑制马铃薯发芽,商贩在采购新鲜马铃薯后,储存在 0~5 °C 的冷库中,避免储存期发芽影响销售,会用马来酰肼直接喷洒或浸泡马铃薯,本研究以马铃薯为研究对象,系统考察了马来酰肼在马铃薯块茎及芽叶中的迁移规律,探究用马来酰肼喷洒或浸泡马铃薯是否安全有效。研究内容主要包括 3 个方面:(1)不同浓度马来酰肼浸泡对其在马铃薯中迁移的影响;(2) 5.04 mmol/L 马来酰肼浸泡下,其在马铃薯块茎中的分布规律;(3)马来酰肼在马铃薯块茎与芽叶中的迁移规律,以期对马铃薯的储存和食用安全提供大量可靠的数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

马铃薯购于上海市石龙路立友生鲜超市。马铃薯芽为所购马铃薯 25 °C 放置自发生长所得,不同实验分组马铃薯质量及马铃薯芽大小略有差别。

马来酰肼(纯度 99%)、二甲基甲酰胺(纯度 99.8%,上海泰坦科技股份有限公司); Triton X-100(曲拉通)(上海众

何化学科技有限公司); 甲酸(色谱纯, 上海麦克林生化科技有限公司); 氢氧化钠(优级纯)、乙腈、甲醇(色谱纯)(德国 Merck 公司); 盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); RP 柱(1 mL, 青岛盛瀚色谱技术有限公司); 0.22 μm 聚醚砜针式滤器、CNW BOND Carbon-GCB SPE 小柱(125 mg, 3 mL)(上海安谱实验科技股份有限公司)。

ICS-6000 离子色谱仪(配置有 Chromeleon 7.2.10 色谱工作站, VWD 3100 紫外检测器, AS-AP 自动进样器)、Dionex IonPacTM ICE-AS1 (250 mm $\times$ 9 mm, 7.5 μm)色谱柱[赛默飞世尔(中国)科技有限公司]; QSJ-B02X5 型切碎机(小熊电器股份有限公司); AL 204 电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; KQ-200KDE 型高功率数控超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司); H.H.S 电热恒温水浴锅(上海浦东荣丰科学仪器有限公司); TDL-60B 低速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

5 mmol/L 马来酰肼溶液 I(用于处理带芽马铃薯块茎和芽): 用二甲基甲酰胺配制质量浓度为 10000 mg/L 的马来酰肼母液, 用超纯水稀释至 5 mmol/L, 加入<1‰的 Triton X-100(曲拉通)。

5 mmol/L 马来酰肼溶液 II(用于处理马铃薯): 称 0.1400 g 马来酰肼于 250 mL 容量瓶中, 超声至溶解, 用超纯水定容至刻度, 摇匀即得。

农业生产中常用 0.2% 的马来酰肼喷洒马铃薯叶面, 但考虑到马来酰肼在植株中的迁移率、自然条件下农药回收率, 结合本实验使用直接接触马铃薯块茎施药的方式, 所以适当降低了给药浓度, 选取 5 mmol/L 马来酰肼溶液对马铃薯进行处理。

马来酰肼标准品储备液: 称取 0.0512 g 马来酰肼于 50 mL 容量瓶中, 用 50% 甲醇-水定容至刻度, 摇匀, 超声溶解, 即得 1014 mg/L 的马来酰肼标准储备液。

1.2.2 样品前处理

(1) 马铃薯(马铃薯芽)中马来酰肼的萃取方法

实验对比了超声提取、加热回流、索氏提取 3 种提取方式, 马来酰肼提取效率差异很小, 从节约时间及成本角度选择超声提取法; 分别考察提取溶剂(20 mmol/L 氢氧化钠-甲醇、20 mmol/L 氢氧化钠-水、超纯水、0.2 mol/L 盐酸-水、0.2 mol/L 盐酸-甲醇、甲醇)、称样量(0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 g)、超声时间(0、15、30、45 min)、水浴温度(45、60、75、90 $^{\circ}\text{C}$)、水浴时间(0、5、10、20、30 min)和提取溶剂浓度(0.2 mol/L 盐酸-甲醇、1 mol/L 盐酸-甲醇、2 mol/L 盐酸-甲醇、4 mol/L 盐酸-甲醇、6 mol/L 盐酸-甲醇)对马铃薯中马来酰肼提取效率的影响, 实验结果所得最佳前处理条件为:

称 1 g 马铃薯于 15 mL 离心管中, 加入 10 mL 4 mol/L 盐酸-甲醇溶液, 超声 30 min(每隔 5 min 振摇 1 次, 保持固

相完全分散), 超声后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 5 min, 放至室温, 于 5000 r/min 离心 20 min。

称 0.5 g 马铃薯芽于 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 4 mol/L 盐酸-甲醇溶液, 超声 30 min(每隔 5 min 振摇 1 次, 保持固相完全分散), 超声后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 中水浴中加热 5 min, 放至室温, 于 5000 r/min 离心 20 min。

(2) 马来酰肼在马铃薯中的迁移考察

分别配制 0.04、0.10、0.63、1.00、2.04、5.04、5.88、8.00 mmol/L 马来酰肼溶液 500 mL, 将同批同品种马铃薯分别浸泡在超纯水和上述 8 个浓度马来酰肼溶液中, 每个浓度点 2 个马铃薯, 保证不同浓度点内马铃薯大小、质量基本一致, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置 24 h 后用超纯水清洗表面, 去皮、切块、搅碎。按照 1.2.2(1)步骤处理, 萃取处理马铃薯中的马来酰肼, 进样检测, 考察不同浓度马来酰肼在马铃薯中的迁移率。

分别选取 25.1、29.3、34.9、39.5、44.5、47.2、116.6、186.4 g 同批同品种马铃薯浸泡在 500 mL 5 mmol/L 的马来酰肼溶液中, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置 24 h 后用超纯水清洗表面, 去皮、切块、搅碎。按照 1.2.2(1)步骤处理, 萃取处理马铃薯中的马来酰肼, 进样检测, 考察浸泡马铃薯质量对马来酰肼迁移规律的影响。

迁移率计算公式如式(1):

$$\text{迁移率}/\% = \frac{\text{MH 含量平均值}(\mu\text{g/g}) \times \text{马铃薯浸泡质量}(\text{g})}{\text{MH 浸泡浓度}(\text{mmol/L}) \times 112.09(\text{g}/\text{mmol}) \times \text{MH 浸泡液体积}(\text{mL})} \times 100\% \quad (1)$$

(3) 马来酰肼在马铃薯块茎中的分布规律考察

将马铃薯浸泡在 5 mmol/L 马来酰肼溶液 II 中, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中放置 24 h 后取出, 清洗表面, 去皮, 均分成外围(距表皮 0~1 cm)、中间(距表皮 1~2 cm)和内心(距表皮 2~3 cm) 3 部分(图 1), 切块、搅碎。按照 1.2.2(1)步骤处理, 萃取处理马铃薯中的马来酰肼, 进样检测, 每次取样平行检测 3 次。

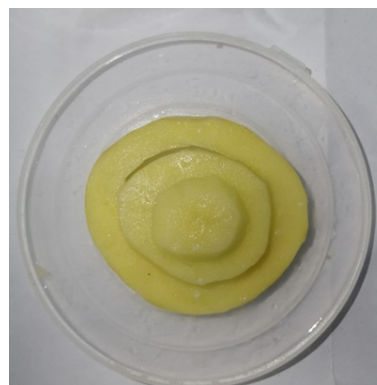


图 1 距表皮不同距离马铃薯块茎取样示例
Fig.1 Example of potato tuber sampling at different distances from the epidermis

(4) 马来酰肼浸渍带芽马铃薯块茎

带芽马铃薯块茎(从外观上看是 2 个品种, 图 2)经 5 mmol/L 马来酰肼溶液 I 浸渍 4 h, 置于 25 °C 室温下培养。4 h 后, 取样。之后, 每 24 h 取样, 分别检测品种 I 马铃薯 3、6、9 d 和品种 II 马铃薯 1~10、17、20 d 后芽中马来酰肼的含量。

芽中马来酰肼的萃取: 分别取浸渍后的带芽马铃薯品种 I 和品种 II, 取其芽, 剪碎、研磨, 按照 1.2.2(1)方法处理, 进样检测, 每次取样平行检测 3 次。



图 2 马来酰肼溶液浸泡马铃薯块茎
Fig.2 Potato tubers soaked in MH solution

(5) 马来酰肼浸渍带芽马铃薯芽叶

带芽马铃薯的芽经 5 mmol/L 马来酰肼溶液 I 浸渍 1 min (图 3), 将带芽马铃薯置于 25 °C 室温下培养。4 h 后, 取样。之后, 每 24 h 取样, 分别检测 1~10、17、20 d 后芽中马来酰肼的含量及 1、3、6、9 d 后的马铃薯块茎中马来酰肼含量。

取样检测: 用超纯水冲洗马铃薯芽, 剪碎、研磨, 按照 1.2.2(1)方法处理, 进样检测, 每次取样平行检测 3 次, 检测浸芽后一定时间芽叶中的马来酰肼残余量。浸芽后的马铃薯块茎用超纯水清洗表面, 分别切成距芽 0~1、1~2、2~3 cm 3 个部分(图 4), 去皮、切块、搅碎。按照 1.2.2(1)方法处理, 进样检测, 每次取样平行检测 3 次。检测浸芽一定时间后向马铃薯块茎中的马来酰肼迁移情况。



图 3 马来酰肼溶液浸泡马铃薯芽
Fig.3 Potato sprouts soaked in MH solution



图 4 距芽不同距离的马铃薯块茎取样示例
Fig.4 Example of potato tubers sampled at different distances from buds

1.2.3 方法验证

用马来酰肼标准储备液制备质量浓度为 0.152、0.507、1.014、2.028、5.067、10.140 mg/L 的马来酰肼标准系列溶液进样检测, 以峰面积(Y, mAU*min)对质量浓度(X, mg/L)进行线性回归; 根据信噪比(S/N)分别等于 3 和 10 确定检出限和定量限。

将 2.028 mg/L 马来酰肼标准溶液连续进样 6 次考察仪器精密性; 精密称取 5.04 mmol/L 马来酰肼溶液浸泡 24 h 的马铃薯 1 g 于 15 mL 离心管, 平行设置 6 组实验样品, 按照 1.2.2(1)步骤处理萃取处理后马铃薯中的马来酰肼, 上清液过 0.22 μm 滤膜和 RP 柱处理后进样检测, 考察方法的重复性。

准确称取 5.04 mmol/L 马来酰肼溶液浸泡 24 h 的马铃薯 1 g 于 15 mL 离心管, 分别加入相当于样品中马来酰肼含量的 80%、100%、120% 的马来酰肼标准品, 即 3.04、3.75、4.46 mg/L 3 种质量浓度的马来酰肼标准溶液, 每个浓度设置 3 个平行样, 按照 1.2.2(1)步骤处理, 萃取处理马铃薯中的马来酰肼, 上清液过 0.22 μm 滤膜和 RP 柱处理后进样检测, 考察马来酰肼的回收率。

1.2.4 色谱条件

在潘广文等^[9]的研究基础上, 对色谱条件中淋洗液浓度、流速进一步考察, 结果显示流动相中甲酸浓度在 1~5 mmol/L 浓度范围内对马来酰肼检测无影响; 实际样品检测时, 马铃薯芽中马来酰肼峰后有一保留时间为 32.5 min 的干扰峰, 流速为 0.8 mL/min 时, 两峰之间的分离度为 2.19, 当流速为 0.7 mL/min 时, 两峰能实现完全分离。为了排除杂质的干扰, 保持色谱条件的稳定性和实用性, 综合上述因素, 选取以下色谱条件用于检测萃取样品中的马来酰肼: Dionex ICS-6000 离子色谱仪, Dionex IonPacTM ICE-AS1 离子排斥色谱柱, 紫外检测器检测波长为 205 nm, 淋洗液为等度的 1 mmol/L 甲酸和 30% 乙腈, 流速为 0.7 mL/min, 进样量为 25 μL, 柱温为 30 °C。

1.2.5 数据处理

对配制的系列浓度马来酰肼标准溶液进样分析, 得

到线性回归方程, 以外标曲线法对样品中的马来酰肼准确定量。仪器精密度和方法重复性都是计算 6 次结果的相对标准偏差。回收率取 3 个不同加标浓度各 3 次平行数据, 共 9 次的平均值。

2 结果与分析

2.1 方法验证

利用离子排斥色谱-紫外法检测马来酰肼, 线性回归方程为 $Y=4.8525X-0.4367$, 相关系数 $r^2=0.9996$, 表明马来酰肼在 0.152~10.140 mg/L 范围内线性关系良好; 检出限 ($S/N=3$) 为 0.03 mg/L, 定量限 ($S/N=10$) 为 0.1 mg/L, 可实现对痕量马来酰肼的准确定量; 如表 1 所示, 精密度以相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)表示, 小于 1%, 表明仪器稳定、精密度好; 如表 2 所示, 重复性以相对标准偏差表示, 小于 2%, 表明该方法稳定可靠; 3 个不同水平的加标回收率实验结果如表 3 所示, 马来酰肼的平均回收率为 94.64%~96.14%, 回收率合理, 准确度高。

表 1 离子色谱仪的精密性(n=6)
Table 1 Precisions of ion chromatograph (n=6)

次数	保留时间/min	峰面积/(mAU*min)
1	28.65	8.533
2	28.64	8.605
3	28.63	8.574
4	28.65	8.562
5	28.64	8.519
6	28.64	8.658
平均值	28.64	8.575
RSD/%	0.02	0.590

表 2 方法重复性
Table 2 Repeatabilities of the method

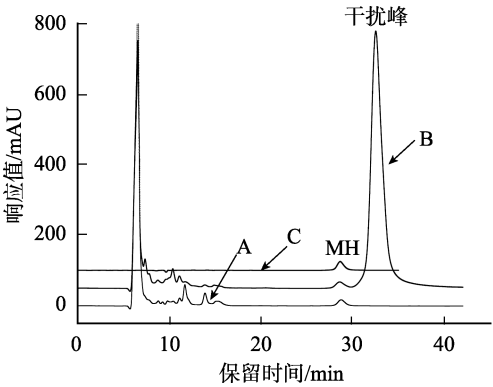
称样量/g	保留时间/min	马来酰肼含量/(μg/g)	峰面积/(mAU*min)
1.027	28.74	37.55	18.27
1.019	28.74	36.33	17.53
1.015	28.74	37.08	17.83
1.016	28.75	36.54	17.58
1.017	28.67	37.74	18.19
1.011	28.79	36.78	17.61
平均值	28.73	37.00	17.83
RSDs/%	0.11	1.38	1.82

表 3 回收率考察(n=3)
Table 3 Investigate of percent recoveries (n=3)

加样百分比	加入量/μg	平均回收率/%	RSD/%
80%	30.41	95.34	1.66
100%	37.51	94.64	1.75
120%	44.61	96.14	0.64

2.2 样品测定

按 1.2.2(1)项下前处理方法制备供试品溶液, 1.2.4 项下色谱条件对马铃薯块茎及马铃薯芽叶中马来酰肼的含量进行测定, 其标准谱图及样品谱图见图 5。



注: A. 马铃薯块茎中的马来酰肼; B. 马铃薯芽中的马来酰肼; C. 马来酰肼-5.0688 mg/L。

图 5 马来酰肼标准谱图及样品谱图

Fig.5 Spectrum of MH standard product and sample

由图 5 可知, 马铃薯块茎及芽叶中均有干扰物质, 块茎中干扰物质对马来酰肼的检测无影响, 芽叶中保留时间为 32.5 min 的干扰峰与马来酰肼主成分峰分离度为 2.03, 分离效果较好, 离子排斥色谱-紫外法可实现对马来酰肼的有效检测及马来酰肼与样品基质干扰的有效分离。

2.3 马来酰肼在马铃薯中的迁移

实验结果表明: 当马来酰肼浓度小于 0.1 mmol/L 时, 浸泡 24 h 后, 马铃薯中的马来酰肼含量小于检出限, 当马来酰肼浓度增加时, 马来酰肼迁移至马铃薯中的迁移率基本保持稳定, 马铃薯中马来酰肼的含量呈线性增加。GB 2763—2016《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定马来酰肼在马铃薯中的残留限量为 50 mg/kg。由表 4 表明: 马来酰肼浸泡浓度(Y, mmol/L)与马铃薯中马来酰肼质量浓度(X, mg/L)满足线性方程 $Y=8.6278X-1.3678$, $r^2=0.9981$, 根据方程计算得到: 当马来酰肼浓度大于 5.95 mmol/L 时, 马铃薯中马来酰肼含量大于 50 mg/kg, 超过国家标准的限度要求, 影响了食品安全, 因此在马铃薯储存期采用浸泡的方式给药防止马铃薯发芽时, 马来酰肼

浓度不能超过 5.95 mmol/L。由表 5 可知, 马铃薯质量越大, 其表面积越大, 与马来酰肼接触更多, 使马来酰肼的迁移率增大, 但单位质量马铃薯所含马来酰肼含量减少, 符合食品安全要求。

表 4 不同浓度马来酰肼浸泡 24 h 后马铃薯中马来酰肼含量(n=3)
Table 4 Content of MH in potato after soaking in different concentration of MH for 24 h (n=3)

马来酰肼浸泡浓度/(mmol/L)	马来酰肼含量平均值/(μg/g)	马铃薯浸泡质量/g	马来酰肼浸泡液体积/mL	迁移率/%
0.04	<0.5	98.3	500	/
0.10	1.25	96.4	500	2.17
0.63	4.19	99.8	500	1.18
1.00	6.34	102.3	500	1.16
2.04	14.8	97.6	500	1.26
5.04	43.0	96.8	500	1.47
5.88	48.4	100.3	500	1.47
8.00	68.2	96.9	500	1.47

注: /表示无。

表 5 马来酰肼浸泡 24 h 后不同质量马铃薯中马来酰肼含量(n=3)
Table 5 Content of MH in potato of different weight after soaking in MH for 24 h (n=3)

马铃薯浸泡质量/g	马来酰肼含量平均值/(μg/g)	迁移率/%
25.1	66.8	0.60
29.3	62.3	0.65
34.9	61.6	0.77
39.5	57.8	0.81
44.5	55.8	0.89
47.2	56.6	0.95
116.6	34.0	1.41
186.4	25.3	1.68

2.4 马来酰肼在马铃薯块茎中的分布规律

由表 6 的实验结果表明: 在安全浓度的马来酰肼溶液中浸泡 24 h 后, 马铃薯中马来酰肼含量随马铃薯距中心距离的增加而增加, 符合药物分布扩散规律。

表 6 马铃薯中马来酰肼的浓度分布(n=3)
Table 6 Concentration distribution of MH in potato (n=3)

名称	马来酰肼含量平均值/(μg/g)
内心(距表皮 2~3 cm)	21.3
中间(距表皮 1~2 cm)	25.7
外围(距表皮 0~1 cm)	40.5

2.5 马来酰肼在马铃薯块茎与芽中的迁移

由图 6 可知, 浸泡马铃薯块茎 4 h 后, 随着时间的增

加, 马铃薯芽中马来酰肼的含量总体呈上升的趋势, 在一定范围内有所波动, 符合药剂作用规律。当马铃薯块茎中有药物作用时, 药物会定向朝芽中迁移, 并且在芽中有累积。对 2 个品种的马铃薯在同样条件下浸泡马来酰肼溶液, 品种Ⅱ马铃薯芽中马来酰肼的含量相对高于品种Ⅰ马铃薯芽中马来酰肼的含量, 说明不同品种的马铃薯对马来酰肼的迁移吸收能力有一定差别。

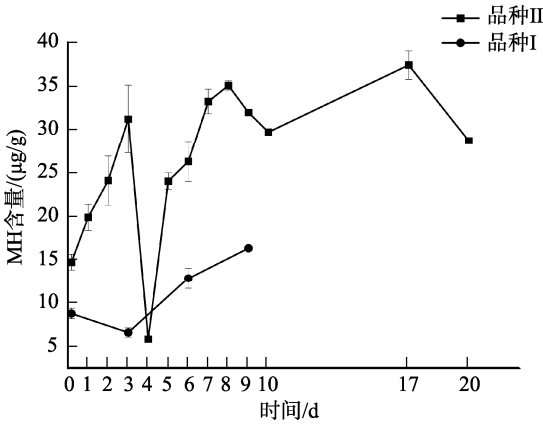
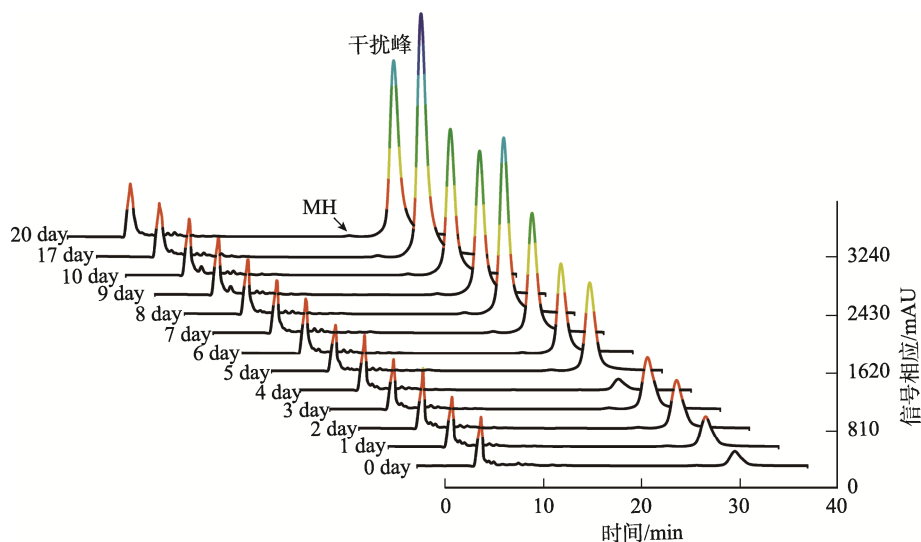


图 6 马铃薯块茎浸泡马来酰肼 4 h 后不同时间里芽中马来酰肼的含量(n=3)
Fig.6 Content of MH in potato sprouts at different times after soaking the potato tubers in MH for 4 h (n=3)

而品种Ⅱ第 4 d 所测得的芽中马来酰肼的含量与其他数据有较大差别可能是由于第 4 d 所取的马铃薯与其他天数所取的马铃薯不是一个品种, 只是外观上有相似性。依据由图 7 可知, 马铃薯芽中干扰峰的峰面积随着时间的增加而呈增加趋势, 但品种Ⅱ第 4 d 样品中干扰峰的峰面积比 4 h 的样品中干扰峰的峰面积小, 故可能仅是外观相似但品种不同。



注：信号在同一范围内相应用相同颜色标识，以凸显不同天数时对应干扰峰的信号相应值差异。

图 7 品种II马铃薯芽在不同时间下的色谱图

Fig.7 Chromatograms of potato sprouts (variety II) at different times

对浸芽马铃薯块茎中马来酰肼含量进行检测，实验结果显示在浸芽后第 3、6、9 d 内均未检出马来酰肼，表明当对马铃薯芽进行浸泡马来酰肼处理时，药物不会定向朝块茎中迁移，符合植物发芽生长过程中药物转移规律：马来酰肼在马铃薯块茎与芽之间主要由木质部的导管运输。导管由一连串已失去原生质和细胞壁端壁的细胞空腔连接而成，是质外体的主要组成部分。一般是从下往上运输，马来酰肼溶解在水中靠“根压”和较少的蒸腾失水而造成的蒸腾拉力将其由形态学下端运送至形态学上端，对于带芽马铃薯来说，其形态学上端为分生能力较强的芽叶，其形态学下端为马铃薯块茎，故块茎中的马来酰肼会从块茎定向向芽中迁移；对于马铃薯芽来说，其形态学上端为分生能力较强的芽尖部位，故芽中的马来酰肼会在芽尖处聚集，并不会向马铃薯块茎中迁移。在日常生活中，土豆刚发芽时，主要是芽眼附近含有龙葵碱，可以将发芽部分除掉，其他部位清水浸泡，煮熟辅以食醋仍可食用，马铃薯储存期施以马来酰肼可抑制马铃薯发芽，块茎中马来酰肼向幼芽迁移，也可适当延缓幼芽生长。如果土豆发芽较大，土豆中所含龙葵碱较多，食用对人体危害较大，就不适合再食用了。

3 结 论

本研究采用离子排斥色谱-紫外法有效分离和检测马铃薯及马铃薯芽中马来酰肼的含量，并对马铃薯中马来酰肼的分布及迁移规律进行了考察研究，结果表明，采用浸泡马来酰肼的方法处理马铃薯用来抑制其在贮藏期生芽，为了保证食品安全，当浸泡时间为 1 d 时，控制给药浓度不能超过 5.95 mmol/L，马来酰肼向马铃薯中的迁移率较低，为 1.47%，浸泡马铃薯质量越大，单位质量内所含马

来酰肼含量越少，食用越安全；浸泡给药后，马铃薯中各部分马来酰肼含量随距中心距离的增加而增加；浸泡马铃薯块茎后，马来酰肼会定向朝芽中迁移，并有一定累积；单次处理马铃薯芽后，马来酰肼不会定向朝块茎中迁移。本研究为马铃薯的食用安全提供了可靠的数据支撑，为马铃薯中的农药残留和迁移动态研究提供了理论依据。

参考文献

- [1] RENAUD JM, KELLER I, VUILLAUME G. Determination of maleic hydrazide residues in cured tobacco by gas chromatography [J]. J Chromatogr, 1992, 604(2): 243–246.
- [2] 刘萍, 胡广宇, 丁义峰, 等. 马来酰肼喷施对菊花开花及花期生理的影响[J]. 北方园艺, 2013, (6): 65–69.
LIU P, HU GY, DING YF, et al. Effects of maleic hydrazide on flowering and florescence physiological indices in chrysanthemum [J]. North Hortic, 2013, (6): 65–69.
- [3] 阮丽萍, 沈东旭, 吉文亮, 等. 采用 HPLC-MS/MS 方法同时测定花生中的马来酰肼和丁酰肼[J]. 江苏农业学报, 2012, 28(1): 228–230.
RUAN LP, SHEN DX, JI WL, et al. Simultaneous determination of maleonil hydrazide and daminozide in peanut by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2012, 28(1): 228–230.
- [4] 郭辉, 时之琳, 李晓静, 等. 高效液相色谱法测定植物中马来酰肼的残留量[J]. 广东化工, 2020, 47(19): 149–150, 162.
GUO H, SHI ZL, LI XJ, et al. Detection of maleic hydrazine in plants by high performance liquid chromatography [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(19): 149–150, 162.
- [5] 裴明黎. 植物生长调节剂 MENA 和 MH 对马铃薯采后贮藏品质的影响及安全性评价[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
PEI ML. Effects of plant growth regulators MENA and MH on postharvest storage quality and safety evaluation of potato [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.
- [6] MARCANO L, CARRUYO I, DEL CA, et al. Cytotoxicity and mode of action of maleic hydrazide in root tips of *Allium cepa* L. [J]. Environ Res, 2004, 94(2): 221–226.

- [7] HAEBERER AF, SCHLOTZHAUER WS, CHORTYK TO. A rapid quantitative method for maleic hydrazide agric [J]. J Agric Food Chem, 1974, 22(2): 328–330.
- [8] 刘子雨, 刘成敏, 李倩, 等. 休眠期枝蔓喷施氯苯胺灵和马来酰肼对'北玫'葡萄抗晚霜性的影响[J]. 北方园艺, 2019, (23): 63–67.
LIU ZY, LIU CM, LI Q, *et al.* Effects of branch sprayed chlorphospham and maleic hydrazide in dormancy on the spring frost resistance of 'Beimei' grapevine [J]. North Hortic, 2019, (23): 63–67.
- [9] 潘广文, 赵增运, 胡忠阳, 等. 高效离子排斥色谱法测定蔬菜中的马来酰肼[J]. 色谱, 2010, 28(7): 712–715.
PAN GW, ZHAO ZY, HU ZY, *et al.* Determination of maleic hydrazide in vegetables by high performance ion-exclusion chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(7): 712–715.
- [10] 陈晓水, 朱书秀, 蒋佳磊, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定烟草中马来酰肼残留量[J]. 质谱学报, 2017, 38(2): 234–238.
CHEN XS, ZHU SX, JIANG JL, *et al.* Determination of maleic hydrazide residue in tobacco by HPLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2017, 38(2): 234–238.
- [11] 逢涛, 林茜, 李勇, 等. 亲水作用液相色谱-串联质谱测定烟叶中马来酰肼及其糖苷[J]. 色谱, 2018, 36(7): 651–658.
PANG T, LIN Q, LI Y, *et al.* Determination of maleic hydrazide and its glucosides in tobacco leaves using hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2018, 36(7): 651–658.
- [12] 崔建强, 许良忠. 一种含马来酰肼基吡唑酰胺类化合物合成及生物活性[J]. 农药, 2017, 56(11): 797–800.
CUI JQ, XU LZ. Synthesis and bioactivity of maleic acid hydrazinium pyrazole amide compounds [J]. Agrochemicals, 2017, 56(11): 797–800.
- [13] CHAMKASEM N. Determination of glyphosate, maleic hydrazide, fosetyl aluminum, and ethephon in grapes by liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65: 7535–7541.
- [14] 薄涛, 詹顺安, 胡培斌, 等. 液相色谱-质谱联用对复杂食品基质中 407 种农药残留量的测定[J]. 分析测试学报, 2008, 23(1): 190–192.
BO T, ZHAN SAN, HU PB, *et al.* Simultaneously determination of 407 pesticide residues by LC-MS [J]. J Instrum Anal, 2008, 23(1): 190–192.
- [15] KUSTER M, LOPEZ DAM, BARCELO D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(3): 520–529.
- [16] MORENO CM, STADLER T, SILVA AA, *et al.* Determination of maleic hydrazide residues in garlic bulbs by HPLC [J]. Talanta, 2012, 89: 369–376.
- [17] YANG SS. Determination of maleic hydrazide in tobacco by micellar liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 1992, 595(1-2): 346–350.
- [18] 吕小刚, 顾丽莉, 孔光辉, 等. 超临界萃取-HPLC法检测烟叶中马来酰肼残留[J]. 精细化工, 2016, 33(12): 1370–1374.
LV XG, GU LL, KONG GH, *et al.* Supercritical extraction and HPLC determination of maleic hydrazide from pesticide residues in tobacco leaves [J]. Fine Chem Ind, 2016, 33(12): 1370–1374.
- [19] 裴明黎, 蒋振辉, 王秋霜, 等. 马铃薯中马来酰肼的高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(5): 611–613, 616.
PEI ML, JIANG ZH, WANG QS, *et al.* Determination of maleic hydrazide residue in potatoes using high performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(5): 611–613, 616.
- [20] 李贵深, 李坤英, 胡槐, 等. 大蒜中马来酰肼残留量分析[J]. 河北农业大学学报, 1996, (2): 83–86.
LI GS, LI KY, HU H, *et al.* Analysis of maleic hydrazide residues in garlic [J]. J Hebei Agric Univ, 1996, (2): 83–86.
- [21] KUBILIUS DT, BUSHWAY RJ. Determination of maleic hydrazide in potatoes and onions by capillary electrophoresis [J]. J Agric Food Chem, 2005, 46(10): 4224–4227.
- [22] WANG C, GU H, MENG L, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of maleic hydrazide adsorbed on gold surface [J]. Spectrochim Acta A, 2014, 122(6): 65–74.
- [23] ARRIBAS AS, BERMEJO E, CHICHARRO M, *et al.* Application of matrix solid-phase dispersion to the protham and maleic hydrazide determination in potatoes by differential pulse voltammetry and HPLC [J]. Talanta, 2007, 71(1): 430–436.
- [24] FANG YJ, YAN SL, NING BA, *et al.* Flow injection chemiluminescence sensor using molecularly imprinted polymers as recognition element for determination of maleic hydrazide [J]. Biosens Bioelectron, 2009, 24(8): 2323–2327.
- [25] 李莉, 周敏, 房彦军, 等. 高碘酸钾-鲁米诺后化学发光法测定马来酰肼[J]. 食品科技, 2008, (3): 223–225.
LI L, ZHOU M, FANG YJ, *et al.* Flow-injection post-chemiluminescence determination of maleic hydrazide in luminol-potassium periodate reaction [J]. Food Sci Technol, 2008, (3): 223–225.
- [26] 周敏, 米娟, 刘彩云, 等. 分子印迹固相萃取-化学发光法测定蔬菜中的马来酰肼[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 205–209.
ZHOU M, MI J, LIU CY, *et al.* Determination of maleic hydrazide in vegetables by molecular imprinted solid phase extraction-chemiluminescence method [J]. Food Sci, 2012, 33(24): 205–209.
- [27] CHICHARRO M, BERMEJO E, ONGAY S, *et al.* Determination of maleic hydrazide in potato samples using capillary electrophoresis with dual detection (UV-electrochemical) [J]. Electroanal, 2008, 20(5): 534–541.
- [28] 包永梅. 离子色谱仪测定大气降水中的阳离子[J]. 中国金属通报, 2020, (6): 236–237.
BAO YM. Determination of cations in precipitation by ion chromatograph [J]. China Metal Bull, 2020, (6): 236–237.
- [29] 宋卫得, 杜利君, 高尧华, 等. 积分脉冲安培检测-离子色谱法同时测定果汁中 20 种氨基酸[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(8): 132–138.
SONG WD, DU LJ, GAO YH, *et al.* Simultaneous determination of twenty amino acids in fruit juice by ion chromatography with integrated pulsed amperometric detection [J]. Chin Food Addit, 2019, 30(8): 132–138.
- [30] 李莉, 曹文军, 薛伟峰, 等. 离子色谱法测定婴幼儿配方乳粉中的糖类[J]. 乳业科学与技术, 2020, 43(1): 9–14.
LI L, CAO WJ, XUE WF, *et al.* Determination of sugars in infant formula by ion chromatography [J]. J Dairy Sci Technol, 2020, 43(1): 9–14.
- [31] 宋卫得, 许美玲, 高尧华, 等. 离子色谱法同时测定果汁中 20 种有机胺、生物胺和阳离子[J]. 分析试验室, 2020, 39(5): 590–595.
SONG WD, XU ML, GAO YH, *et al.* Simultaneous determination of twenty organic amine, biogenic amines and cations in fruit juice by ion chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(5): 590–595.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



孟玲玲, 硕士研究生, 主要研究方向为离子色谱。

E-mail: mll17865529126@163.com



宋绍嵘, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为离子色谱技术与应用研究。

E-mail: srluan@ecust.edu.cn