

## 论著

## 氟虫腈在酸菜腌制中的降解

凌云<sup>1</sup> 储晓刚<sup>1</sup> 雍 炜<sup>1</sup> 王大宁<sup>1</sup> 崔新仪<sup>2</sup>

(1. 中国检验检疫科学研究院食品安全研究所,北京 100025; 2. 天津农学院,天津 300384)

**摘 要:**目的 研究酸菜制作过程对蔬菜中残留的氟虫腈降解的影响。方法 在模拟条件下对白菜进行喷施氟虫腈、清洗和腌制试验,用乙腈提取酸菜中的氟虫腈及其代谢物,用气相色谱法测定(电子捕获检测器 ECD)。结果 在 21 d 的腌制过程中,氟虫腈在酸菜中的最终残留量从 1.61 mg/kg 降低为 0.25 mg/kg,降解率为 85%。降解产物是氟虫腈氧化物砒(MB 46136)。结论 酸菜的制作过程能够加快蔬菜中氟虫腈残留的降解。乳酸菌和酵母菌的繁殖是降解氟虫腈的主要因素。

**关键词:**酸菜;杀虫药;氟虫腈;农药残留量;降解

## Degradation of Fipronil During Making Pickle

LING Yun, CHU Xiao-gang, YONG Wei, WANG Da-ning, CUI Xin-yi

(Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China)

**Abstract:** **Objective** To study the effect of process of making pickle on the residues. **Method** Cabbages were sprayed with fipronil according to manufacturer instruction and washed and pickle under control condition. The fipronil and its metabolites in pickle were extracted by acetonitrile, and the residues of the pickle were determined by gas chromatography. **Results** During making pickle, the contents of fipronil decreased from 1.61 to 0.25 mg/kg. The rate of decrease was 85%. MB 46136 was product of fipronil degradation. **Conclusion** During making pickle, the fipronil levels in pickle decreased significantly. Increases of lactobacillus and microzyme could be due to the degradation of fipronil during making pickle.

**Key word:** Pickle; Insecticides; Fipronil; Pesticide Residues; degradation

氟虫腈(fipronil,商品名:锐劲特)是新型杀虫剂,在正常使用条件下,除了氟虫腈外,其代谢物氟虫腈氧化物砒(MB 46136)及光降解物脱亚砒基氟虫腈(MB 46513)也都有毒性<sup>[1]</sup>。

氟虫腈由于其高效的杀虫效果,在我国的稻米和蔬菜的生产中大量使用,农产品中氟虫腈残留量

的问题已经受到关注,但是对加工食品中的残留量研究较少。酸菜是中国、韩国以及其他一些国家的传统食品,尽管制作的工艺存在着差异,但是都利用微生物的发酵过程。由于酸菜味美而且制作简单方便,中国各地有家庭制作的传统,中国的腌制泡菜的发酵期一般为 4 到 6 周,利用蔬菜表面的乳酸菌和

- [5] MIRZOIAN A, MABUD A. Comparison of methods for extraction of ethyl carbamate from alcoholic beverages in gas chromatography/mass spectrometry analysis [J]. J AOAC Int, 2006, 89(4): 1048-1051.
- [6] WHITON R S, ZOECKLEIN B W. Determination of ethyl carbamate in wine by solid-phase microextraction and gas chromatography /mass spectrometry[J] AMJ Enol Vitic, 2002. 53(1): 60-63.
- [7] SN 0285-1993. 出口酒类中氨基甲酸乙酯残留量检验方法[S].
- [8] FLAMINI R, PANIGHEL A. Mass spectrometry in grape and wine chemistry. Part II: The consumer protection[J]. Mass Spectrom Rev,

2006. 25(5): 741-774.

- [9] LACHENMEIER D W, FRANK W, Kuballa T. Application of tandem mass spectrometry combined with gas chromatography to the routine analysis of ethyl carbamate in stone-fruit spirits[J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2005, 19(2): 108-112.
- [10] KIM Y K, KOH E, CHUNG H J, et al. Determination of ethyl carbamate in some fermented Korean foods and beverages[J]. Food Addit Contam, 2000, 17(6): 469-475.

[收稿日期:2007-09-12]

中图分类号:R15;O657.71;O657.3

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2007)06-0492-04

基金项目:国家质检总局科技计划项目

作者简介:凌云 女 助理研究员

通讯作者:崔新仪 男 副教授

酵母菌进行自然发酵。本文研究了家庭酸菜制作过程对氟虫腈的影响。

### 1 材料与方 法

1.1 仪器与设备 气相色谱仪配电子扑获检测器(GC - ECD, HP6890, US)、离心机、旋转蒸发仪、氮吹仪、pH测定仪。

1.2 试剂 氟虫腈标准品(99.1%)、MB 45950 标准品(98.5%)、MB 46136 标准品(96.3%)、MB 46513 标准品(98.3%)、锐劲特(氟虫腈的有效成分为5%)由拜耳作物科学提供,氟虫腈标准储备液用乙腈配制,浓度为1 000 μg/ml。所有使用的试剂都为农残级。

### 1.3 样品处理

1.3.1 酸菜制作 根据说明书的喷施量,将1 ml 商品制剂锐劲特用2 kg 水稀释成水溶液,对白菜叶的正反面进行喷洒,在室温下晾1 h,使农药能够渗入白菜中。用蒸馏水清洗白菜,按文献[2]方法将菜和7%盐水以50+50(质量分数)的比例加到具塞棕色广口瓶中,于25℃恒温箱中避光发酵,平行做3个重复试验。

1.3.2 取样 分别在腌制前、腌制后第3、6、12及21天进行取样作为供试样品,同时测定发酵液的pH值。

1.3.3 试样提取 称取5.00 g 匀质后的样品置于50 ml 聚四氟离心管中,加10 ml 乙腈,涡旋混合2 min,再加入4.0 g 无水硫酸钠和1.0 g 氯化钠,涡旋混合2 min后,4 000 r/min离心5 min,上清液于(40 ± 1)℃下旋转蒸发至近干,室温下用氮气蒸发器吹干,用5 ml 正己烷充分溶解残余物,待GC - ECD测定。

### 1.4 测定

1.4.1 色谱条件 检测器温度:300℃,进样方式:不分流进样,氮气流速:1.0 ml/min,色谱柱:HP - 5MS (30 m ×0.25 mm i. d. ×0.25 μm)。升温程序:起始温度80℃,保持1 min;15℃/min到210℃,保持5 min;20℃/min到260℃,保持5 min。

## 2 结果与讨论

2.1 检测方法 利用GC - ECD建立氟虫腈及其代谢物在腌制的白菜中的检测方法<sup>[3]</sup>,本法的准确度、线性范围、精密度、检测限(LOD,按S/N=3计)等技术参数见表1。

表1 氟虫腈及其代谢物回收率、最低检测限

被检测物	添加水平 (mg/kg)	回收率 (%)	标准偏差 (%) n = 7	线性范围 (mg/kg)	线性关系	相关系数	最低检测限 (mg/kg)
氟虫腈	0.01	87.3	9.6	0.005 ~ 2.00	y = 59.63x + 6.97	0.9997	0.001
	0.05	95.3	5.2				
	1.00	99.1	8.6				
MB 45950	0.01	82.3	7.7	0.005 ~ 2.00	y = 81.75x + 9.26	0.9996	0.002
	0.05	91.2	9.6				
	1.00	96.9	8.3				
MB 46136	0.01	89.1	5.6	0.005 ~ 2.00	y = 32.15x + 4.13	0.9996	0.001
	0.05	93.9	9.4				
	1.00	109.0	5.7				
MB 46513	0.01	87.8	2.6	0.005 ~ 2.00	y = 71.27x + 11.51	0.9998	0.001
	0.05	103.3	7.6				
	1.00	97.2	8.1				

2.2 氟虫腈在酸菜中的降解 为了确定氟虫腈在酸菜腌制过程中的降解,对腌制过程中氟虫腈的浓度进行监测,得出氟虫腈的降解率方程。

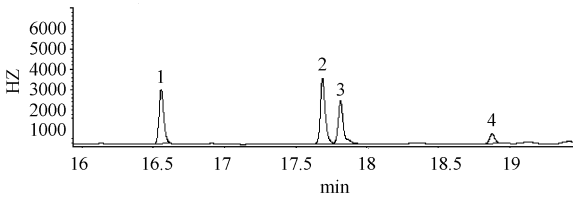
$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

C<sub>t</sub> 为实时浓度, t 为时间, C<sub>0</sub> 最初的浓度, k 是降解率,半衰期  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , K 通过第一方程式得出为0.0687。氟虫腈的降解变化结果见表2,半衰期为3.37 d。

表2 酸菜中氟虫腈降解

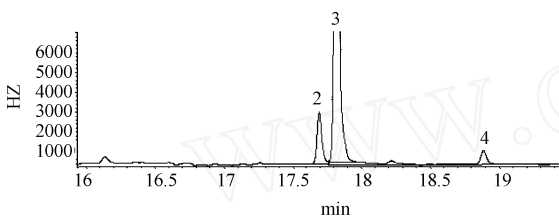
时间(d)	残留量(mg/kg)	降解率(%)
0	1.61	-
1	1.40	13.04
3	1.31	18.63
7	0.91	43.47
14	0.37	77.01
21	0.25	84.47

2.3 氟虫腈在酸菜中的降解 图1为A酸菜添加氟虫腈及其代谢物标准品的色谱图,从图2中可以看出,在腌制过程中有代谢物MB 45950和MB 46136产生,氟虫腈在腌制中的降解途径如图3所示。MB 45950是氟虫腈的典型光解产物,在实验设计时考虑到可能会受到光解的影响,因此在试验中采用了棕色广口瓶,并且在整个腌制过程中避光,但是依然有代谢物MB 45950产生,可能是在施药后的晾干阶段产生的。而代谢物MB 46136则可能是腌制过程的产物。



1. MB 46513, 2. MB 45950, 3. 氟虫腈, 4. MB 46136

图1 A酸菜添加氟虫腈及其代谢物标准品的色谱图



2. MB 45950, 3. 氟虫腈, 4. MB 46136

图2 腌制样品中氟虫腈及其代谢物的色谱图

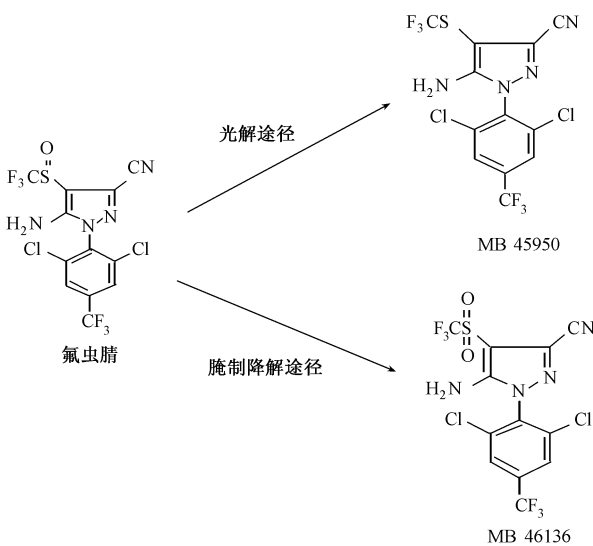


图3 氟虫腈在腌制中的降解途径

2.4 腌制过程的加工系数 农产品中的农药残留量不能够完全说明消费者接触农药残留的危险,因为很多的食品加工过程能够明显的降低食品中的农药残留水平<sup>[2]</sup>。因此研究者希望使用加工因子估算消费者实际接触的农药残留量。本试验建立公式

(2)计算腌制过程的加工因子,得出的加工因子为0.125。

$$\text{加工因子} = \frac{\text{腌制后酸菜中氟虫腈的浓度}}{\text{腌制前白菜中氟虫腈的浓度}} \quad (2)$$

缺乏 DEEM 软件时,可以采用公式(3)对加工后白菜中的氟虫腈农药残留量进行评估<sup>[4]</sup>。

$$\text{白菜中的农药残留量} = \text{田间试验残留量} \times \text{加工系数} \times \text{施药作物} \% \times 100 \quad (3)$$

2.5 pH的影响 水果和蔬菜本身的酸碱度以及加工过程的酸碱度的变化都会对农药的降解有影响,对于大多数农药,水解是主要的降解途径。白菜在发酵的3周内发酵液的pH从5.7变化到3.6,图4为发酵液pH的变化曲线,可见在最初的2d里pH变化较小,从第3天开始变化明显,这可能与发酵过程中微生物产生的酸性物质有关。在本试验中,随着pH值的逐渐降低,氟虫腈的浓度逐渐下降。根据Bobe等研究,氟虫腈在酸性水溶液中是相当稳定的<sup>[5]</sup>,图5为不同pH对氟虫腈降解动力学常数的影响,从图5中可以得出,氟虫腈在pH 7条件下,降解速率变化不大,当pH > 7时,随着pH升高降解速率明显增大,说明氟虫腈在酸性环境下降解缓慢,因此腌制条件下的pH变化不是氟虫腈发生降解的主要因素。本实验中氟虫腈在腌制过程中前3天降解了19%,7d降解率达到43.47%,由此推测,引起

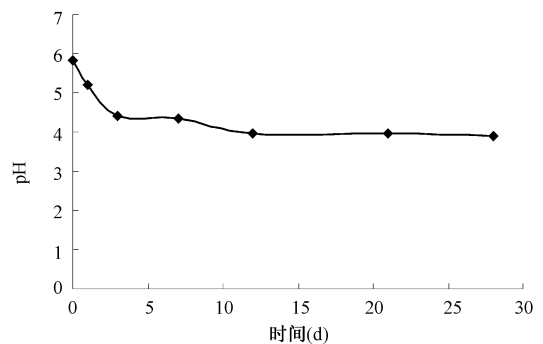


图4 酸菜腌制中pH随时间的变化

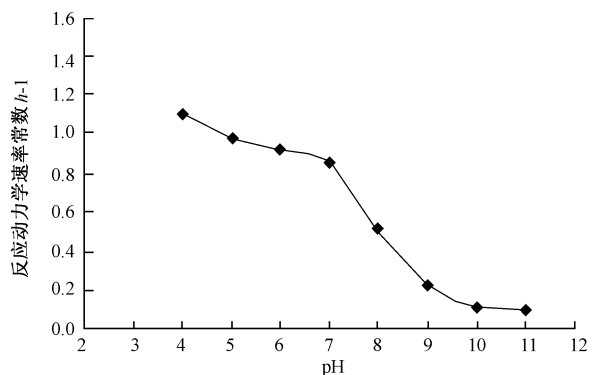


图5 在去离子水中pH对降解氟虫腈动力学速率常数影响

论著

# 包装食品可利用碳水化合物和能量分析误差研究

何梅<sup>1</sup> 边立华<sup>1</sup> 王辛<sup>2</sup> 于波<sup>3</sup> 梁晓聪<sup>2</sup> 杨月欣<sup>1</sup>

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050;2. 陕西省疾病预防控制中心, 陕西 西安 710054;3. 哈尔滨市疾病预防控制中心,黑龙江 哈尔滨 150000)

**摘要:**目的 研究我国实验室对包装食品中可利用碳水化合物和能量检测分析的误差。方法 根据 2000 年全国包装食品消费的调查结果,选择 7 类(谷物、豆类、肉类、奶制品类、饮料类、坚果、休闲食品)15 种包装食品,在全国 7 家实验室进行蛋白质、脂肪、水分、灰分和膳食纤维的检测,并计算各食物的可利用碳水化合物和能量,检测方法均为国家标准方法,实验室间检测精密度按照 GB/T 6379—2004《测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第 2 部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行分析。结果 所有食物蛋白质、脂肪的分析结果筛查合格率分别为 89.7%和 93.4%。可利用碳水化合物和能量的实验室间检测精密度分别为 0.53%~29.06%(除碳水化合物含量极低的酱牛肉和鱼罐头外)和 0.66%~17.30%。结论 7 个实验室对可利用碳水化合物和能量的检测符合国家标准的要求,分析误差小于检测值的 20%。

**关键词:**食品;碳水化合物;能量摄取;食品分析;选择偏倚

## Laboratory Analytical Variety for Available Carbohydrate and Energy in Prepackaged Foods

HE Mei, BIAN Li-hua, WANG Xin, YU Bo, LIANG Xiao-cong, YANG Yue-xin

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050, China)

**Abstract: Objective** To observe the analytical error of carbohydrate and energy of prepackaged foods come from different labs of China. **Methods** Fifteen foods out of seven kinds (cereal products, bean products, meat products, dairy products, beverages, nuts and snacks) were selected as food samples, according to national prepackaged foods consumption survey results in 2000. The protein, fat, moisture, ash and dietary fiber of these samples were analyzed by national standard methods in seven labs

氟虫腈降解的主要因素不是水解。由于在酸菜发酵过程中乳酸菌和酵母菌大量繁殖,推测乳酸菌和酵母菌对氟虫腈具有降解作用。

[致谢 拜耳作物科学(中国)的郭井泉博士和张丽提供氟虫腈及其代谢物的标准品。]

### 参考文献

[1] 柏再苏. 锐劲特及其代谢和光降解产物的毒性综述[J]. 现代农药, 2003, 2:1-3.

[2] SOLIMAN K M. Changes in concentration of pesticides in potatoes during washing and home preparation[J]. Food Chem Toxicol, 2001, 39:887-891.

[3] KANG J H, LEE J H, MIN S, et al. Changes of volatile compounds,

lactic acid bacteria, pH, and headspace gases in kimchi, a traditional Korean fermented vegetable product [J]. J Food Sci, 2003, 68: 849-854.

[3] BYRNE SANDRA L, PINKERTON SARAH L. The effect of cooking on chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol levels in chlorpyrifos-fortified produce for use in refining dietary exposure[J]. J Agric Food Chem, 2004, 25:7567-7573.

[4] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化工出版社, 2003:91-93.

[5] ALAIN BOBE, PIERRE MEALLIER, COOPER JEAN-FRANCOIS, et al. Kinetics and mechanisms of abiotic degradation of fipronil (hydrolysis and photolysis) [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46:2834-2839.

[收稿日期:2007-07-16]

中图分类号:R15;TQ453.24;TQ450.263 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2007)06-0495-04

基金项目:达能营养中心膳食营养研究与宣教基金 DIC2004-01;中国营养学会“营养科研基金”2006 年项目。

作者简介:何梅 女 副研究员 博士生

责任作者:杨月欣 女 研究员