

乙酰甲胺磷及其代谢物甲胺磷在辣椒酱加工过程中的残留量变化

路彩红¹, 申流柱¹, 吕磊¹, 姚赛¹, 董雯¹,
刘路¹, 吴希¹, 张盈², 段婷婷^{2*}

(1. 贵州省毕节市农产品质量安全监督检验检测中心, 毕节 551700;

2. 贵州省农业科学院植物保护研究所, 贵阳 550006)

摘要 为了研究乙酰甲胺磷及有毒代谢产物甲胺磷在辣椒酱加工过程中的加工因子,从而优化辣椒酱的加工过程,本研究采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)分别检测辣椒酱加工中清洗、自然发酵和灭菌3个步骤中2种农药残留量的变化。结果表明:经流动水冲洗后,乙酰甲胺磷和甲胺磷的加工因子分别为0.71和0.58;自然发酵过程中,经发酵微生物作用,有部分乙酰甲胺磷降解为甲胺磷,乙酰甲胺磷和甲胺磷的加工因子分别为0.68和1.17;灭菌过程对2种农药残留量的变化影响不大。综合考虑辣椒酱的品质和农药残留两方面因素,建议尽量适当延长辣椒的清洗时间,在不影响辣椒酱品质的前提下,发酵过程中加入一定量的澄清剂,加强对2种农药的吸附作用。

关键词 乙酰甲胺磷; 甲胺磷; 辣椒酱; 加工因子; 残留

中图分类号: S 481.8 文献标识码: A DOI: 10.16688/j.zwbh.2017315

Changes in the residues of acephate and its metabolite methamidophos in pepper sauce during processing

LU Caihong¹, SHEN Liuzhu¹, LÜ Lei¹, YAO Sai¹, DONG Wen¹,
LIU Lu¹, WU Xi¹, ZHANG Ying², DUAN Tingting²

(1. Bijie Supervision and Testing Center of Agricultural Product Quality Safety, Guizhou 551700, China;

2. Institute of Plant Protection, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China)

Abstract The processing factors (PF) of acephate and its metabolite methamidophos in fermented pepper sauce were investigated in order to improve the processing treatment. The residues in washing, natural fermentation, and sterilization processing of the above 2 pesticides were detected with GC-FPD. The results showed that the PFs of acephate and methamidophos reduced to 0.71 and 0.58 after washing, respectively. In the natural fermentation process, acephate was degraded to some extent to methamidophos by fermentation microorganisms, and the PFs of acephate and methamidophos were 0.68 and 1.17, respectively. The impact of sterilization process on the residues of the 2 pesticides was not significant. Given the quality and pesticide residues of pepper sauce, extending washing time properly was recommended, and adding a certain amount of clarifying agent in fermentation process, as long as the quality is not influenced, could strengthen the adsorption of the 2 kinds of pesticides.

Key words acephate; methamidophos; pepper sauce; processing factor; residue

辣椒是我国西南地区栽培面积大、产量高的蔬菜作物之一,并在全国范围内受到特定人群的广泛喜爱。除用于鲜食外,还可加工成多种副产品。乙酰甲胺磷是一种广谱、高效、低毒、低残留的内吸性

有机磷杀虫剂,自甲胺磷、对硫磷等5种高毒农药被全面禁止后^[1],乙酰甲胺磷作为替代品其使用量逐年增加。乙酰甲胺磷对辣椒上的蚜虫、白粉虱和蓟马等害虫具有胃毒和触杀作用,且可杀卵^[2],但其代

谢产物甲胺磷却属于高毒农药,毒性是乙酰甲胺磷的40多倍^[3](大鼠急性经口LD₅₀为29.9 mg/kg),在我国的相关标准中是不允许被检出的。

大量研究表明,食品加工过程对农产品中农药残留量和性质会产生显著的影响^[4-5]。大部分残留农药的含量经过加工处理以后有不同程度的降低^[6],但某些加工过程也能造成农药残留水平提高^[7]或者生成毒性更高的代谢产物^[8-9]。目前,有关农药残留的监管工作多以初级农产品为对象,如市场监管、绿色食品审查及食品安全风险评估等,较少考虑不同加工方式对农药残留量变化的影响。

目前,国内外的研究主要集中在作物生长过程中乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留降解动态^[10-12]及乙酰甲胺磷本身在辣椒加工中的残留量变化^[13],其代谢产物甲胺磷残留在辣椒酱加工中的变化尚未见相关报道。因此,本文对其进行了系统研究,以期对辣椒酱加工中的膳食风险评估提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

岛津气相色谱仪GC-2010 配备火焰光度检测器(FPD);色谱柱DB-1701,规格为30 m×0.53 mm×0.1 μm,美国J&W Scientific公司;TG16-WS台式快速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;Sartorius XPE26 及XS204 分析天平,METTLER TOLEDO;BRAUN 3205 食物调理机,德国博朗。

99.0%甲胺磷标准品,中国计量科学研究院;99.9%乙酰甲胺磷标准品,德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;30%乙酰甲胺磷乳油,江苏蓝丰生物化工股份有限公司;石墨化炭黑(GCB),Agela Technologies公司;无水硫酸镁和氯化钠为分析纯;乙腈及丙酮为色谱纯。用丙酮分别配制甲胺磷和乙酰甲胺磷的标准储备液(100 mg/L),根据需要再稀释成相应质量浓度的混合标准工作液。

供试辣椒品种为‘大方皱椒’(黔审椒2008005号)。

1.2 田间试验

在贵州省毕节市七星关区典型辣椒生产基地内设置试验小区,每小区30 m²,3个重复。在辣椒采摘前一个月喷施30%乙酰甲胺磷乳油,共施用两次,两次施药间隔为5 d。施药剂量按照经济合作发展组织(OECD)有关加工因子研究的建议,按5倍推荐剂量,即750 g/hm²兑水喷雾^[14],于施药结束后3 d采

集80%~90%成熟度的红色辣椒,每小区随机采摘约1.5 kg,匀浆后供辣椒酱加工试验。同时取约300 g辣椒样品,匀浆后测定2种药剂的原始沉积量。

1.3 辣椒酱的加工方法

辣椒酱加工按贵州省地方标准DB 52/T 982-2015 发酵辣椒酱加工技术规程^[15]进行,分清洗、自然发酵和杀菌3步处理。

1.3.1 清洗

用流动的自来水清洗辣椒2 kg及辅料(新姜及蒜)10 min后,沥干表面水分,全部匀浆后取出300 g待样品前处理。

1.3.2 自然发酵

将剩余的匀浆后的辣椒按质量加入2%辅料及3%食盐,充分搅拌直至均匀,放入陶瓷罐中密封,置于通风、干燥的环境下自然发酵30 d后,取出约300 g待样品前处理。

1.3.3 灭菌

将自然发酵后的辣椒酱抽真空后密封,在80℃恒温水浴中放置30 min后分段冷却,先从80℃冷却到60℃,再从60℃冷却到30℃后,取出约300 g待样品前处理。

1.4 检测方法

1.4.1 样品前处理

称取均质后的辣椒样品10 g于50 mL离心管中,加入20 mL乙腈,高速振荡提取4 min,加入3 g无水硫酸镁和1 g氯化钠,涡旋振荡1 min,以5 000 r/min离心5 min,取2.0 mL上清液氮吹近干,加1.0 mL丙酮溶解后混匀,过0.22 μm有机系滤膜后转移至进样瓶中,待测。

1.4.2 气相色谱分析条件

岛津GC-2010 配备火焰光度检测器。进样口温度220℃,检测器温度250℃,升温程序:120℃,保持1 min,以30℃/min升至250℃,保持2 min。载气设置:氮气10 mL/min,氢气75 mL/min,空气100 mL/min。色谱柱DB-1701:30 m×0.53 mm×1.0 μm。进样量:1 μL,不分流进样。定量方法:峰面积外标法定量。

1.5 添加回收试验

本研究采用添加回收率和相对标准偏差(RSD)来衡量方法的准确度和精密性。在均质后的辣椒样品中分别添加0.02、0.2、1.0 mg/kg的乙酰甲胺磷和甲胺磷,每个水平重复5次,按1.4节方法进行添

加回收率的测定。

1.6 数据处理与分析

采用加工因子^[16] (processing factor, PF)表示加工过程对农药残留的影响。

$$PF = \frac{\text{加工后产品中的农药残留量}(\text{mg/kg})}{\text{初级农产品中的农药残留量或原材料中的农药残留量}(\text{mg/kg})}$$

若 $PF < 1$, 则表明产品经加工后农药残留量降低; 反之, 则表明残留量增加^[17]。试验结果采用 Microsoft Office Excel 2003 软件处理。

2 结果与分析

2.1 方法的线性

为补偿基质效应, 配制系列相同浓度的基质标准品来评估方法的线性相关性, 按照 1.4 节确定的检测条件, 用辣椒的空白提取液准确配制浓度为 0.01、0.1、0.5、1.0、5.0 mg/L 的乙酰甲胺磷和甲胺磷标准溶液, 外标法定量, 以色谱峰峰面积(Y)对标准品浓度(X)绘制标准曲线, 结果显示, 乙酰甲胺磷和甲胺磷在 0.01~5.0 mg/L 的范围内线性关系良好, 乙酰甲胺磷的线性方程为 $Y=17\,502\,230.0X-224\,358.9$, 相关系数 $r=0.999\,0$; 甲胺磷的线性方程为 $Y=$

$23\,959\,101.4X-343\,839.5$, 相关系数 $r=0.998\,8$ 。

2.2 方法的准确度、精密度和灵敏度

在添加水平为 0.02~1.0 mg/kg 范围内, 乙酰甲胺磷的添加回收率为 92.9%~112.3%, RSD 为 2.4%~5.9%; 甲胺磷的添加回收率为 91.0%~108.4%, RSD 为 3.2%~6.4%(表 1); 符合农药残留试验准则的要求^[18-19]。

表 1 乙酰甲胺磷和甲胺磷在辣椒样品中的添加回收率及相对标准偏差 (n=5)

Table 1 Recoveries and RSDs of acephate and methamidophos in pepper samples (n=5)				
添加水平/ mg · kg ⁻¹ Spiked level	乙酰甲胺磷 acephate		甲胺磷 methamidophos	
	平均回收率/% Mean recovery	RSD/%	平均回收率/% Mean recovery	RSD/%
0.02	112.3	4.3	108.4	3.2
0.2	97.8	2.4	101.6	5.7
1.0	92.9	5.9	91.0	6.4

本方法的最小检出限 LOD 和最低检出浓度 LOQ 分别以添加回收试验的最低添加水平 0.02 mg/kg 的色谱图中信噪比(S/N)的 3 倍和 10 倍确定, 得出乙酰甲胺磷的 LOD 为 19.9 μg/kg, LOQ 为 65.6 μg/kg; 甲胺磷的 LOD 为 9.6 μg/kg, LOQ 为 31.7 μg/kg。

表 2 辣椒样品中乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留水平及加工过程的加工因子 (n=3)
Table 2 Residue level of methamidophos and acephate in pepper samples and PFs for different processing types (n=3)

加工过程 Processing step	乙酰甲胺磷 acephate		甲胺磷 methamidophos	
	残留水平/mg · kg ⁻¹ Residue level	加工因子(PF) Processing factor	残留水平/mg · kg ⁻¹ Residue level	加工因子(PF) Processing factor
未处理的辣椒 Raw pepper	2.40±0.12	—	0.31±0.04	—
清洗后的辣椒 Washed pepper	1.71±0.11	0.71	0.18±0.05	0.58
自然发酵后的辣椒酱 Naturally fermented pepper sauce	1.16±0.23	0.68	0.21±0.02	1.17
灭菌后的辣椒酱 Sterilized pepper sauce	1.15±0.17	0.99	0.20±0.01	0.95

2.3 辣椒酱加工过程中甲胺磷和乙酰甲胺磷的残留水平变化及加工因子

由表 2 中结果可见, 乙酰甲胺磷在辣椒生长中能代谢产生甲胺磷, 乙酰甲胺磷的原始沉积量为 2.40 mg/kg, 甲胺磷的原始沉积量 0.31 mg/kg, 吴珉等的研究报告也证实了这一点, 他指出乙酰甲胺磷在作物和土壤中均可代谢产生甲胺磷, 作物中 2 h 甲胺磷代谢产率主要由作物种类决定^[9]。经流动水洗后, 乙酰甲胺磷的残留水平降低了 28.8%, 甲胺磷降低了 41.9%; 自然发酵和灭菌后的辣椒酱因已加入辅料, 分别折算为原始样品的残留量。自然发酵后, 乙酰甲胺磷的残留量减少了 32.2%, 甲胺磷

的残留量升高了 16.7%, 乙酰甲胺磷的残留量明显降低, 甲胺磷的残留量提高。灭菌后, 乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留量变化不大。由两种药剂残留水平和残留量的变化结果看, 在发酵过程中有部分乙酰甲胺磷进一步降解成了甲胺磷。

表 2 列出了辣椒经 3 种不同加工处理后甲胺磷和乙酰甲胺磷的加工因子, 通过加工因子可以精确计算消费者对残留农药的实际接触量。结果表明, 乙酰甲胺磷在田间转化为甲胺磷后, 大部分农药主要残留在辣椒表面, 经流动水清洗后乙酰甲胺磷和甲胺磷的加工因子分别为 0.71 和 0.58, 证明清洗过程能明显减少辣椒中乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留

量,建议尽量适当延长辣椒的清洗时间;自然发酵过程中,乙酰甲胺磷和甲胺磷的加工因子分别为 0.68 和 1.17,证明在发酵过程中,经过发酵微生物的吸收代谢作用,促使乙酰甲胺磷进一步降解为甲胺磷,因此建议在发酵过程中加入一定量的澄清剂(膨润土、活性炭、明胶等),不同的澄清剂对农药的去除效果不同,需通过进一步的研究证明哪种澄清剂的去除效果最明显;灭菌过程中,乙酰甲胺磷和甲胺磷的加工因子都近于 1,证明,乙酰甲胺磷和甲胺磷在 80℃ 的环境下比较稳定,灭菌过程对 2 种药剂的残留变化影响不大。

3 结论

在辣椒酱的加工过程中,乙酰甲胺磷及代谢产物甲胺磷残留量的变化趋势不同,影响 2 种农药加工因子的主要步骤为清洗和自然发酵过程,清洗能同时去除 2 种农药的残留量,但在发酵过程中,由 2 种药剂的变化趋势推测,部分乙酰甲胺磷降解生成了甲胺磷。综合考虑辣椒酱的品质和农药残留两方面因素,建议尽量适当延长辣椒的清洗时间、在不影响辣椒酱品质的前提下,发酵过程中加入一定量的澄清剂,加强对 2 种农药的吸附作用。

参考文献

[1] 农业部. 中华人民共和国农业部第 632 号公告[EB/OL]. http://www.moa.gov.cn/zwlml/tzgg/gg/200606/t20060616_631298.htm. [2007].

[2] 陈恩祥,周艳琳,陈新来,等. 乙酰甲胺磷在辣椒上的残留消解动态研究[J]. 安徽农业科学,2014,42(29):10177-10178.

[3] 朱永和,王振荣,李布青. 农药大典[M]. 北京:中国三峡出版社,2006:104,1117.

[4] 王向未,仇厚援,陈文学,等. 不同加工方式对豇豆中毒死蜱残留量的影响[J]. 食品工业科技,2012,33(16):53-56.

[5] HAN Y T, LI W M, DONG F S, et al. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning [J]. Food Control,2013,31(2):560-565.

[6] KONG Z Q, DONG F S, XU J, et al. Determination of difenconazole residue in tomato during home canning by UPLC-MS/MS [J]. Food Control, 2012, 23(2): 542-546.

[7] KONG Z Q, DONG F S, XU J, et al. Degradation of acephate and its metabolite methamidophos in rice during processing and storage [J]. Food Control, 2012, 23(1): 149-153.

[8] BONNECHERE A, HANOT V, JOLIE R, et al. Effect of household and industrial processing on levels of five pesticide residues and two degradation products in spinach [J]. Food Control, 2012, 25(1): 397-406.

[9] LIZUKA T, MAEDA S, SHIMIZU A. Removal of pesticide residue in cherry tomato by hydrostatic pressure [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(4): 796-800.

[10] 吴珉,胡秀卿,赵华,等. 作物和土壤中乙酰甲胺磷及其代谢物甲胺磷消解研究[J]. 农药学报,2009,11(1):114-120.

[11] CHAI L K, MOHD-TAHIR N, HANSEN H C B. Dissipation of acephate, chlorpyrifos, cypermethrin and their metabolites in a humid-tropical vegetable production system [J]. Pest Management Science, 2009, 65(2): 189-196.

[12] CHAI L K, WONG M H, MOHD-TAHIR N, HANSEN H C B. Degradation and mineralization kinetics of acephate in humid tropic soils of Malaysia [J]. Chemosphere,2010,79(4):434-440.

[13] 武晓光,徐珍珍,刘毅华,等. 7 种有机磷农药在辣椒腌制加工中的残留行为[J]. 农药,2011,50(8):594-596.

[14] OECD. OECD Guideline for the testing of chemicals. Magnitude of the pesticide residues in processed commodities[R]. No. 507, 2008: 4.

[15] DB 52/T 982-2015,发酵辣椒酱及糟辣椒加工技术规程[S]. 贵州:贵州省质量技术监督局,2015.

[16] EPA. OPPTS 860. 1520 Processed food/feed [R]. Residue Chemistry Test Guidelines, 1996.

[17] HAMILTON D, CROSSLEY S. Effects of food preparation and processing on pesticide residues in commodities of plant origin [J]. Pesticide Residues in Food and Drinking Water, 2004: 121-148.

[18] 中华人民共和国农业部. NY/T 788-2004,农药残留试验准则[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[19] 农业部农药检定所. 农药残留实用检测方法手册(第三卷)[M]. 北京:中国农业出版社,2005:385-387.

(责任编辑:田 喆)