

⁶⁰Co-γ 辐照对食品中 4 种苏丹红染料
和 2 种兽药残留的降解研究

尹太坤¹, 杨方^{2,*}, 刘正才², 林翠英^{3,*}

(1.福州大学石油化工学院, 福建福州 350108;

2.福建出入境检验检疫局福建省检验检疫技术研究重点实验室, 福建福州 350001;

3.福州大学化学学院, 福建福州 350108)

摘要:采用⁶⁰Co-γ 辐照分别对含有 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸(MQCA)、氯霉素和苏丹红 I~IV 的动物源食品进行处理, 设置辐照剂量为 0~10 kGy, 考察了其在不同辐照剂量下的降解情况。结果表明, 当辐照剂量为 9 kGy 时, 鸡肉中 MQCA 和蛋液中苏丹红 I~IV 的降解效果非常显著, 降解率分别为 99.0% 和 83.5%~95.7%; 而蛋粉中的苏丹红 I~IV 的降解效果相对较差, 降解率仅为 9.3%~22.3%; 鳙鱼冻干粉中氯霉素的降解效果比较显著, 降解率为 75.3%。随着辐照剂量的增大, 其降解率逐渐增大。研究表明辐照处理可对食品中某些化合物产生有效降解。
关键词:γ-辐照, 氯霉素, 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸, 苏丹红染料, 降解

Study of application of ⁶⁰Co-γ irradiation in degradation of
four Sudan red dyes and two veterinary drugs residues in foods

YIN Tai-kun¹, YANG Fang^{2,*}, LIU Zheng-cai², LIN Cui-ying^{3,*}

(1.School of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2.Fujian Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Fujian Provincial Key laboratory
of Inspection and Quarantine Technology Research, Fuzhou 350001, China;

3.College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract:The effects of radiation dose on the degradation rate of 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid (MQCA), chloramphenicol and Sudan I~IV were studied.⁶⁰Co-γ ray at different radiation doses (0~10 kGy) was applied for the foods of animal origin contaminated with residues. The results showed that ⁶⁰Co-γ irradiation could significantly degrade MQCA in chicken and Sudan I~IV in egg liquid. When the radiation dose was 9 kGy, the degradation rates were up to 99.0% and 83.5%~95.7%, respectively. The degrading effect of sudan I~IV in egg powder were not obvious, the degradation rates were only 9.3%~22.3%. And the degradation of chloramphenicol was 75.3%. To all of them, the degradation rate went up with the increase of radiation dose. This study showed that irradiation treatment was effective to degrade some compounds in foods.
Key words:γ-radiation; chloramphenicol; 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid; Sudan dyes; degradation
中图分类号:TS201.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-0306(2015)19-0295-04
doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.19.051

喹乙醇属于喹噁啉药物, 结构不稳定, 动物摄食后大部分喹乙醇会代谢为相对稳定的 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸(MQCA)^[1], 在监控喹乙醇残留时通常要分析 MQCA 的含量^[2]。但由于喹乙醇具有中度至明显的蓄积毒性^[3], 因此被禁止用于家禽及水产养殖业。氯霉素属广谱抑菌抗生素, 由于氯霉素对血液系统的毒性较大, 故已较少使用^[4]。苏丹红属于偶氮

化工染料, 并非食品添加剂, 经毒理学研究表明, 具有致突变性和致癌性^[5], 故被明令禁止用于食品中。为了确保食品的安全性, 上述 6 种物质在相应范围内均被禁用, 但非法使用的现象仍时有发生^[6], 不仅给人们的健康安全带来了隐患^[7-9], 同时也造成了巨大经济损失^[10]。
目前用于有害残留物降解的主要技术有 H₂O₂/

收稿日期:2014-12-15
作者简介:尹太坤(1988-),男,在读硕士研究生,研究方向:食品科学,E-mail:1257005106@qq.com。
* 通讯作者:杨方(1969-),女,博士,主任技师,研究方向:食品分析,E-mail:964890740@qq.com。
林翠英(1972-),女,博士,教授,研究方向:化学,E-mail:Lcuiying@fzu.edu.cn。
基金项目:质检公益项目(201310143-02);福建省科技重点项目(2012Y6001);福建检验检疫局科技计划项目(FK2010-23)。

γ -辐照^[11]、 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化^[12,13]、UV-C^[14]、UVA^[15]、生物电化学^[16]、水膜介质阻挡放电技术^[17]等。 γ -辐照技术作为一种高级氧化技术对食品中有害物的去除具有明显的优势,环保、高效、杀菌彻底、无化学残留等^[18-21]。FAO/IAEA/WHO 组织成立的食物辐照卫生安全联合评价专家委员会提出食品经 10.0 kGy 剂量以下辐照处理后不会引起毒理学危害。Zhaobing Guo 等^[22]、王锋等^[23]、Tamás Csay 等^[24]研究表明 γ 辐照可以有效降解有害残留物。

针对辐照对动物源基体中 4 种苏丹红染料和喹乙醇、氯霉素 2 种兽药残留降解应用的研究国内外尚未见报道,本文采用⁶⁰Co- γ 射线对动物源基体进行辐照处理,考察了其在不同辐照剂量下残留量的变化情况,旨在探索⁶⁰Co- γ 辐照对食品中有害残留物方面的降解规律,为⁶⁰Co- γ 辐照在食品加工中的应用提供更多的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

自然污染样品;乙腈、冰乙酸、乙酸乙酯、丙酮、甲酸均为色谱纯 德国 Merck 公司;乙醚、正己烷、无水硫酸钠 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水:超纯水;SBEQ-CA4954 苏丹红专用 SPE 柱 上海安谱科学仪器有限公司(苏丹红检测);Oasis MAX 阴离子交换柱(MQCA 检测) 美国 Waters 公司。

TripleQuad5500 三重四级杆液相-质谱联用仪: AB Sciex, & Waters;配有超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);CR22G 高速冷冻离心机 Himac 日立公司;多功能氮吹仪 HN200 Anon 海能仪器公司;直线电子加速器 同方威视 IS075 型,7.5 MeV,5 kW。

1.2 实验方法

1.2.1 自然污染样品制备 选取 20 条约 0.8 kg 的鳊鱼,给药氯霉素后经过适当停药期,取肌肉组织均质,制成冻干粉,真空包装,得到自然污染氯霉素的样本;选取 20 只约 1.0 kg 的产蛋期母鸡,喂饲含苏丹红 I、苏丹红 II、苏丹红 III、苏丹红 IV 的饲料,取其产下的蛋均质,制得自然污染阳性苏丹红染料蛋液样品;取部分全蛋液制成冻干粉,做水分含量对辐照降解的影响研究,真空包装,得到自然污染苏丹红染料的蛋粉样本;选取 20 只日龄 30 d 约 1.0 kg 的健康白羽鸡,饲喂含喹乙醇的饲料,经适当停药期后宰杀,取鸡肉均质,真空包装,得到自然污染喹乙醇的样本(含有喹乙醇代谢物 MQCA)。将上述样本均于-18℃冷冻保存。

1.2.2 辐照处理 取三种样品,采用⁶⁰Co- γ 辐照,辐照电压为 7.5 MeV,电流为 0.41 mA,功率为 3 kW。蛋粉的辐照剂量为 9 kGy,其他样品的辐照剂量分别为 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 kGy,辐照处理后于-18℃冷冻存放。

1.2.3 检测方法 本实验所有检测对象均参考国家标准或行业标准进行提取、净化、检测,检测方法如表 1 所示。

表 1 动物源基体中 2 种兽药
和 4 种苏丹红的检测方法($n=6$)

Table 1 Methods for the determination of two veterinary drugs
and four Sudan Red in matrixes of animal origin($n=6$)

检测对象	参考标准	采用方法
苏丹红 I	SN/T 3540-2013	液相色谱-串联质谱法
苏丹红 II		
苏丹红 III		
苏丹红 IV	GB/T20746-2006	液相色谱-串联质谱法
MQCA		
氯霉素	GB/T20756-2006	液相色谱-串联质谱法

2 结果与讨论

2.1 不同辐照剂量对降解效果的影响

分别对苏丹红 I~IV(蛋液中)、喹乙醇代谢物 MQCA(鸡肉中)、氯霉素(鳊鱼冻干粉中)共 6 种有害残留物辐照前后的含量进行测定,其初始浓度分别为 327、157、35.8、58.4、38.6、1.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,得到不同辐照吸收剂量下残留物的降解率 $(1-C/C_0)(\%)$ 。其中 C_0 表示残留物的初始浓度, C 表示辐照后残留物的含量; $C/C_0(\%)$ 表示残留物的相对浓度; $(1-C/C_0)(\%)$ 表示降解率; D 表示辐照剂量。结果如表 2 所示,由表 2 可见,鸡肉中 MQCA 的辐照降解效果最为显著,当辐照剂量为 3 kGy 时,降解率高达 94.2%;其次是蛋液中苏丹红染料、鳊鱼冻干粉中氯霉素,当辐照剂量为 9 kGy 时,苏丹红 I~IV 的降解率分别为 95.7%、85.9%、83.5%、92.7%;而氯霉素的降解率为 75.3%。结果表明,⁶⁰Co- γ 辐照对动物源基体中上述 6 种有害残留物均有降解效果。随着辐照剂量的增加,均呈现出越来越高的降解率,该降解规律和前人的研究结果^[23,25-26]是一致的。

2.2 曲线拟合

为了更加形象地描述降解率随不同辐照剂量的变化,分别采用(a)线性方程 $f_1(x) = c_1x + c_2$ 、(b)指数方程 $f_2(x) = c_3e^{c_4x}$ 、(c)对数函数 $f_3(x) = \log_{10}(c_5x + c_6)$ 、(d)多项式方程 $f_4(x) = c_7x^2 + c_8x + c_9$ 对 6 种残留物的相对浓度 (C/C_0) -辐照剂量 (D) 的降解曲线进行拟合。根据相关系数(R),发现 a~d 四种方程中以指数方程拟合程度最佳,其中 MQCA 在 6 种物质中拟合效果最好,拟合方程为 $C/C_0 = 101.5503e^{-0.77386D}$, R 高达 0.99693,如图 1 所示;其次是苏丹红 I~IV, R 分别为 0.9828、0.9813、0.9937、0.9731;氯霉素拟合效果相对较差, R 仅为 0.92307。其原因是氯霉素在 5~6 kGy 之间降解率骤增,与指数方程曲线偏离程度较大,而 MQCA、苏丹红 I~IV 的变化趋势比较缓和,最终呈现出不同拟合效果,变化趋势不同的最根本原因要归结到降解机理的差异。

2.3 降解机理讨论

辐照降解法是利用 γ -射线间接与水分子反应,产生氢氧自由基($\text{HO}\cdot$)、氢自由基($\text{H}\cdot$)、水合电子(e_{aq}^-)、 H_2O_2 等多种活性粒子(见式 1),借助这些粒子作用于被降解物质,引发化学键断裂,起到降解作用^[25]。

表2 不同辐照剂量对动物源基体中苏丹红 I~IV、MQCA 和氯霉素的降解效果
Table 2 Effect of irradiation with different absorbed dose on degradation of Sudan I~IV, MQCA and chloramphenicol in The foodstuffs of animal origin

D(kGy)	苏丹红 I		苏丹红 II		苏丹红 III		苏丹红 IV		MQCA		氯霉素	
	C/C ₀	(1-C/C ₀)	C/C ₀	(1-C/C ₀)	C/C ₀	(1-C/C ₀)	C/C ₀	(1-C/C ₀)	C/C ₀	(1-C/C ₀)	C/C ₀	(1-C/C ₀)
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	100.0	0	100.0	0	100.0	0	100.0	0	100.0	0	100.0	0
1	86.5	13.5	91.7	8.3	90.9	9.1	98.6	1.4	52.3	47.7	86.5	13.5
2	61.2	38.8	76.6	23.4	73.0	27.0	65.9	34.1	19.3	80.7	81.1	18.9
3	52.5	47.6	68.2	31.8	59.3	40.7	57.6	42.4	5.8	94.2	80.4	19.6
4	41.4	58.7	58.9	41.1	43.3	56.7	51.3	48.7	2.9	97.1	78.4	21.6
5	25.7	74.3	47.1	52.9	33.8	66.2	35.8	64.2	1.4	98.6	76.4	23.6
6	9.9	90.2	31.3	68.7	26.6	73.4	14.1	85.9	1.2	98.8	35.7	64.3
7	5.4	94.7	21.8	78.2	22.9	77.1	10.3	89.7	1.0	99.0	31.7	68.3
8	4.4	95.6	15.8	84.2	17.9	82.1	8.9	91.1	1.0	99.0	27.7	72.3
9	4.3	95.7	14.1	85.9	16.5	83.5	7.3	92.7	1.0	99.0	24.7	75.3
10	4.1	95.9	13.7	86.3	15.4	84.6	7.2	92.8	0.9	99.1	23.6	76.4

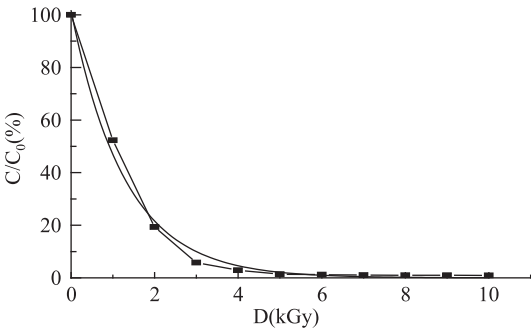


图1 鸡肉中 MQCA 相对浓度(C/C₀)随辐照剂量(D)的变化曲线及指数拟合曲线
Fig.1 The relative concentrations(C/C₀) of MQCA in chicken with different irradiation dose(D) of the changing curve and the exponential fitting curve

$$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{EB}} \text{e}_{\text{aq}}^- + \text{H}\cdot + \cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \quad \text{式(1)}$$

研究对象的化学结构是决定其能否被降解或降解程度大小最本质的因素。水合电子 e_{aq}⁻与反应物反应时,电子将进入反应物分子的一个轨道上,因此反应能力由可以利用的低能分子空轨道决定。苏丹红 I~IV、MQCA、氯霉素分子结构中均含有芳香族基团,即含有低能空轨道,水合电子 e_{aq}⁻可以迅速加成到该基团上,从而引起化学键断裂,实现降解作用。陈其勇等^[27]对降解机理有相同的见解,认为杀扑磷、地虫硫磷、伏杀硫磷等分子结构中含有芳香族基团低能空轨道,水合电子加成到这些基团上,导致化学键断裂,实现降解作用。
分子结构中的某些基团也可以与活性粒子发生氧化还原反应,而实现降解作用^[25]。例如苏丹红 I~IV 分子结构中均含有 1~2 个 N = N 和一个 -OH,很容易被 HO·、H₂O₂ 氧化。又如氯霉素分子结构中同时含有氧化性基团(-CO-),与还原性基团(-OH, -NH),该分子即可被 HO·、H₂O₂ 活性粒子氧化,也可被 H·、e_{aq}⁻活性粒子还原。郭照冰^[28]在 γ 辐照降解

水中磺胺嘧啶的研究中,认为磺胺嘧啶分子结构中同时存在氧化性基团(-SO₂-)与还原性基团(-NH₂,-NH-),因此,磺胺嘧啶与活性粒子发生氧化还原反应而实现降解。
2.4 介质环境对辐照降解的影响
辐照过程残留物所处的环境同样影响物质的降解,介质环境的影响是复杂多样的^[25]。蛋粉中苏丹红 I~IV 的初始浓度分别为 423、207、81.0、78.5 μg/kg,为探索水分含量对辐照降解的影响,对阳性蛋粉和蛋液同时进行辐照剂量为 9 kGy 的处理,分别得出苏丹红 I~IV 降解率,结果如表 3 所示。由表 3 可见,蛋粉中苏丹红 I~IV 的降解率很低,分别为 9.3%、16.3%、22.3%、13.3%,和蛋液中苏丹红 I~IV 的降解效果形成鲜明对比。其原因是鸡蛋含水量为 70%~75%,蛋粉中含水量仅为 4.5% 左右,而⁶⁰Co-γ 辐照降解恰恰是一种间接地作用,必须通过与水分子反应产生 HO·、H· 等活性粒子,引起化学键断裂,实现降解作用。说明相同基质中降解率的高低与含水量的多少有关,水的存在有利于物质的降解。同理,由于鳗鱼冻干粉中含水率极低(5% 左右),故当在 6~10 kGy 辐照强度范围内,降解率增加缓慢,最高为 76.4%。王锋等^[23]实验证明,虾肉中氯霉素残留量达 100 μg/kg 时,经 7.5 kGy 辐照处理,其降解率高达 94.31%,虾中的水分含量在 60%~85% 之间。鳗鱼冻干粉中氯霉素降解率相对较低的原因除了含水量低,很可能也与鳗鱼冻干粉基质成分有关,鳗鱼中蛋白质、脂肪

表3 蛋液和蛋粉基体中含水率及苏丹红 I~IV 的降解率(%, D=9 kGy)

Table 3 The moisture content of egg liquid and egg powder and the degradation rates of Sudan I~IV(%, D=9 kGy)

基体	苏丹红 I	苏丹红 II	苏丹红 III	苏丹红 IV	含水量
蛋粉	9.3	16.3	22.3	13.3	4.5
蛋液	95.7	85.9	83.5	92.7	70~75

等物质在一定辐照剂量范围内可能会消耗辐照射线的能量和自由基,从而使降解率降低^[23],具体降解机理有待进一步研究。

3 结论

⁶⁰Co- γ 辐照对动物源基体中苏丹红 I~IV 和部分兽药残留均具有降解作用,降解率随辐照剂量的增大而提高,尤其对鸡肉中 MQCA、蛋液中苏丹红 I~IV 的降解效果非常显著。苏丹红 I~IV 在蛋粉基体中降解率仅为 9.3%~22.3%,其在蛋液中比在蛋粉中更容易发生辐照降解。结果表明, γ 辐照对食品中残留物质的降解受到了辐照剂量、介质环境以及物质自身结构差异等多种因素的影响,辐照处理可对食品中某些化合物产生有效降解。该研究可以为日常生产中实现科学安全的降解动物源食品中的苏丹红和兽药残留提供数据依据。

参考文献

- [1] 郭霞,丁义,孙振中,等.水产品中喹乙醇及其主要代谢物残留的研究进展[J].中国动物检疫,2012,(10):69-71.
- [2] Joint Expert Committee on Food Additives. FAO/WHO. Evaluation of Certain Veterinary Drug Residues in Food, Technical Series [R]. Geneva: World Health Organization, 1995:19.
- [3] 薄永恒,杨林,陆庆泉,等.兽药喹乙醇的临床应用及安全性评价研究进展[J].兽医导刊,2014,02:37-38.
- [4] 曹巧玲,杨凯,武泽新,等.氯霉素的毒性作用和检测方法研究进展[J].职业与健康,2013,29(16):2095-2097.
- [5] 魏明,侯进.苏丹红的毒性研究进展[J].医学综述,2012,18(21):3619-3621.
- [6] 聂雪梅,李立,孙利,等.2008-2010 年欧盟动物(源)产品兽药残留监控情况分析[J].中国动物检疫,2013,(12):35-38.
- [7] Wojciech Baran, Ewa Adamek, Justyna, et al. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 196: 1-15.
- [8] 董启武,何明才,刘和,等.浅谈兽药残留的危害及应对措施[J].上海畜牧兽医通讯,2014,(3):90-90,92.
- [9] 李存.动物源性食品兽药残留及其危害[J].兽医导刊,2013,(3):47-49,61.
- [10] 陆昌华,吴孜恣,胡肆农,等.疫病及兽药残留事件暴发的经济损失评估模型构建[J].江苏农业学报,2014,30(1):212-218.
- [11] Yuankun Liu, Jianlong Wang. Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250-251: 99-105.
- [12] Yuanzhi Hong, Ao Ren, Yinhua Jiang, et al. Sol-gel synthesis of visible-light-driven $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ photocatalysts for degradation of tetracycline[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1477-1486.
- [13] Xiang-Dong Zhu, Yu-Jun Wang, Rui-Juan Sun, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO_2 [J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 925-932.
- [14] 马艳,高乃云,张东,等.UV-C 辐照降解水中磺胺类药物[J].净水技术,2014,33(3):75-78,83.
- [15] Francisca C Moreira, Rui A R Boaventura, Enric Brillas, et al. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III) -carboxylate complexes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 162: 34-44.
- [16] Falk Harnisch, Carla Gimkiewicz, et al. On the removal of sulfonamides using microbial bioelectrochemical systems[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 26: 77-80.
- [17] Shao-Peng Rong, Ya-Bing Sun, Ze-Hua Zhao. Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge[J]. Chinese Chemical Letters, 2014, 25(1): 187-192.
- [18] 张振山,刘双燕,刘玉兰,等.辐照在食品工业中的应用研究进展[J].中国调味品,2013,38(11):113-116.
- [19] Alejandra Tomac, Rodolfo Horacio Mascheroni, María Isabel Yeannes. Modelling the effect of gamma irradiation on the inactivation and growth kinetics of psychrotrophic bacteria in squid rings during refrigerated storage. Shelf-life predictions[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117(2): 211-216.
- [20] 李飞,陈绍军,曾红亮,等.辐照烤鳗质量风险评估[J].中国食品学报,2013,10:177-183.
- [21] 王锋,谢芳,周洪杰,等.辐照对蜂蜜中残留氯霉素和理化指标的影响[J].食品工业科技,2010,31(8):78-80,83.
- [22] Zhaobing Guo, Fei Zhou, Yongfu Zhao, et al. Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 256-262.
- [23] 王锋,谢芳,周洪杰,等.辐照蜂蜜和虾中残留氯霉素降解效果的研究[J].中国畜牧兽医,2010,37(5):221-223.
- [24] Tamás Csay, Gergely Rácz, Erzsébet Takács, et al. Radiation induced degradation of pharmaceutical residues in water: Chloramphenicol[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(9): 1489-1494.
- [25] 黄佳佳,徐振林,罗翠红,等.电子束辐照在食品中兽药残留降解的应用[J].食品工业科技,2011,(1):313-317.
- [26] 李军,田毅峰,王爱芹,等.电子束辐照降解鸡肉中两种兽药残留的研究[J].食品研究与开发,2013,34(5):124-126.
- [27] 陈其勇,吴若昕,刘旻,等.电子束辐照降解人参口服液多种农药残留的可行性研究[J].核农学报,2013,27(7):952-956.
- [28] 郭照冰,周飞,赵永富,等. γ 辐照降解水中磺胺嘧啶的研究[J].环境科学学报,2011,31(12):2629-2633.