

储藏和加工方式对稻谷中毒死蜃和三唑磷残留量的影响

陈威¹, 吴军辉¹, 万娟¹, 张卫锋², 朱铭立², 杨黎忠²

(1. 广东省粮食科学研究所, 广东广州 510050; 2. 广州市农产品质量安全监督所, 广东广州 510308)

摘要 [目的]了解稻谷加工方式和储藏方式对稻米中毒死蜃和三唑磷残留动态的影响机制。[方法]采用液相色谱-三重四极杆质谱法同时检测稻米中的毒死蜃及其代谢物 3,5,6-三氯-2-吡啶酚(3,5,6-Trichloro-2-pyridinol, TCP)和三唑磷残留,分析碾磨、蒸煮、发芽加工以及储藏温度(37 和 4 °C)对毒死蜃和三唑磷残留量的影响。[结果]毒死蜃及其代谢物 TCP、三唑磷等农药残留多数分布在米糠层;短时间的蒸煮无法明显降低稻谷中毒死蜃的残留量;发芽稻谷中毒死蜃及其代谢物 TCP、三唑磷的残留量显著低于未发芽稻谷;在 37 °C 储藏条件下,毒死蜃的降解方程为 $C = 0.899e^{-0.005t}$ ($R^2 = 0.8556$), 半衰期为 138.6 d;三唑磷降解方程 $C = 0.768e^{-0.009t}$ ($R^2 = 0.8228$), 半衰期 77.0 d, 近似满足一级动力学模型方程;在 4 °C 低温储藏条件下,稻谷中毒死蜃和三唑磷的残留量变化不大。[结论]碾磨和发芽加工有利于降低稻谷的农药残留量,低温储藏稻谷不利于残留农药的降解。研究可为稻米加工过程的风险评估以及开发稻米中农药残留的消解技术提供参考。

关键词 三唑磷;毒死蜃;TCP;降解

中图分类号 S509 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)25-0091-05

Effect of Storage and Processing Methods on Residues of Chlorpyrifos and Triazophos in Paddy

CHEN Wei, WU Jun-hui, WAN Juan et al (Guangdong Institute of Cereal Science Research, Guangzhou, Guangdong 510050)

Abstract [Objective] To investigate the effect of rice processing and storage methods on the residual dynamics of chlorpyrifos and triazophos in paddy. [Method] The residues of chlorpyrifos and their metabolites 3,5,6-Trichloro-2-pyridinol (TCP) and triazophos were detected by liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. The effect of milling, cooking, germination and storage temperatures (37 and 4 °C) on the residues of chlorpyrifos and triazophos were investigated in the present research. [Result] The results showed that the pesticide residues such as chlorpyrifos and their metabolites TCP and triazophos were mostly distributed in the rice bran layer. Short-term cooking could not significantly reduce the residues of chlorpyrifos in paddy. The residues of chlorpyrifos and their metabolites TCP and triazophos in sprouted paddy were significantly lower than that of unspouted paddy. The degradation equation of chlorpyrifos was $C = 0.899e^{-0.005t}$ ($R^2 = 0.8556$), the half-life period was 138.6 d, while the triazophos degraded equation was $C = 0.768e^{-0.009t}$ ($R^2 = 0.8228$) and the half-life period was 77.0 d, which satisfies the first-order kinetic model equation. Under the condition of 4 °C low temperature storage, the residues of chlorpyrifos and triazophos in paddy did not significantly degraded. [Conclusion] The milling processing and germination processing are beneficial to reduce the pesticide residues in the paddy. Low temperature storage of paddy is not conducive to the degradation of residual pesticides. The results of this study can provide a reference for the risk assessment of paddy processing and the development of technologies to reduce pesticide residues in paddy.

Key words Paddy; Triazophos; Chlorpyrifos; TCP; Degradation

稻米是我国居民的主食之一,然而在农业生产过程中,水稻常常遭受病虫害的危害,毒死蜃和三唑磷是目前防治水稻害虫的常用有机磷农药^[1]。因此,监测和降低稻米中农药残留量是保证稻米质量安全的重要手段。目前,常用的农药残留检测方法包括气相色谱法、气相色谱质谱联用法、液相色谱法和液相色谱质谱联用法等^[2-4],这些方法已被广泛用于监测稻米中农药的残留量以及评估大米中农药残留的膳食风险。如张存政等^[5]研究了江苏的毒死蜃和氟虫腈农药残留情况并进行暴露风险评估,结果表明大米中残留的毒死蜃对人群的健康风险较大,田间应减量使用;应兴华等^[6]研究认为,三唑磷在穗中的累积具有显著的滞后性,在水稻抽穗前应严格控制三唑磷用量和施用次数。钱允辉等^[7]的研究结果表明,糙米中农药残留量与水稻中后期用药有关,残留量与施药次数、农药剂量呈正相关。同时,为更好地开展食品风险评估和风险预警,研究食品加工对农药残留动态的影响机制显得尤为重要。李云成等^[8]和 Kaushik 等^[9]分别综述了常用食品加工方式对农药残留的影响,认为大部分加工过程可降低食品中的农药残留,如清洗、去皮、榨汁、杀菌、发酵

等;但也有些如浓缩、干燥以及油脂提炼等过程,可能会导致农药残留水平升高;另外,加工过程还可能使某些农药成分发生改变。梁颖等^[10]采用元分析方法研究发现,食品加工如自来水清洗、多种溶液清洗、去皮、水煮、清炒、漂烫、烘烤等对果菜中农药的去除率在 40% 以上。

近年来,关于稻米加工如碾磨、清洗、烹饪、酿酒等以及储藏条件对稻米中甲基毒死蜃、毒死蜃、马拉硫磷等母体农药残留消解规律的研究报道不少^[11-16],但极少关于稻米储藏和加工后可能产生残留农药的高毒代谢物的研究报道。韩卉等^[17]研究发现,大米清洗、蒸煮、煮粥、蒸煮后再炒饭等加工后,残留的毒死蜃会降解产生 3,5,6-三氯-2-吡啶酚(TCP),该代谢产物也是毒死蜃在水体环境中的降解产物^[18],与母体毒死蜃存在协同效应的毒性更强^[19]。为此,笔者建立了液相色谱-三重四极杆质谱法同时检测毒死蜃及其代谢物 TCP 和三唑磷方法,探讨稻谷加工方式(碾磨、蒸煮、发芽)和储藏方式对稻米中毒死蜃和三唑磷残留动态的影响机制,为稻米加工过程的风险评估以及开发稻米中农药残留的消解技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料。试验稻谷为 2015 年收获的早籼稻。

作者简介 陈威(1979—),男,福建上杭人,高级工程师,博士,从事食品安全与营养研究。

收稿日期 2017-06-23

1.1.2 主要仪器设备。液质联用仪(API4000Q),美国 Sciex 公司;液质联用仪(LC-20ADXR),日本 Shimadzu 公司;睿谷机(THU35C),日本佐竹机械(苏州)有限公司;植物研磨机(Cyclotec 1093),丹麦 FOSS 公司;旋涡振荡器(Multi Rveax),德国 Heidolph;氮吹仪(8125),美国 Organomation Associates;旋涡混合器(SI-T256),美国 SCIENTIFIC INDUSTRIES;离心机(5810R),德国 EPPENDORF 公司;检验碾米机(JNMJ3),浙江台州粮仪厂;生化培养箱(LRH-250A),韶关市泰宏医疗器械有限公司;多功能电磁炉(C21-WT2118),广东美的生活电器制造有限公司。

1.1.3 主要试剂。甲醇(HPLC)、乙腈(HPLC),Sigma-Aldrich 公司;丙酮(HPLC),TEDIA 公司;氯化钠、碳酸氢钠和氯化钙(AR),广州化学试剂厂;硫酸镁(AR)和乙二胺-N-丙基硅烷(PSA),美国 Agilent 公司。

毒死蜱标准品(Chlorpyrifos,2921-88-2,99%),批号:30902,Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;三唑磷标准品(Triazophos,24017-47-8,95.6%),批号:25690,Accustandard 公司;三氯吡啶酚标准品(3,5,6-Trichloro-2-pyridinol,TCP,6515-38-4,99.0%),批号:40122,Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;以上农药分别使用色谱纯丙酮溶解配制成1000 mg/L的储备液,使用甲醇稀释至10.00 mg/L的混合溶液,再使用空白样品待测液配制校准溶液。

1.2 方法

1.2.1 稻谷碾磨加工方法。取500 g 稻谷砻谷后碾磨,分别收集稻壳、糙米、糠粉和精米,粉碎过40目筛,待测。

1.2.2 不同加工处理方法。蒸煮处理:分别称取100 g 稻谷于蒸锅中,加入2000 mL 去离子水或者5% (W/V)氯化钠溶液,置于电磁炉(1000 W)蒸煮30 min,滤干,自然晾干,待测。

发芽处理:分别称取100 g 稻谷先用0.2% (W/V)碳酸氢钠溶液清洗3次,去离子水浸泡18 h,滤干,平铺在含去离子水介质或者0.5% (W/V)氯化钙介质的发芽皿中,37℃培

养箱中发芽24 h,滤水,自然晾干,待测。

1.2.3 不同温度储藏试验。分别取500 g 稻谷置于37℃培养箱和4℃冰箱中储藏90 d,取样时间分别为1、7、14、21、30、45、60、90 d,测试毒死蜱、TCP和三唑磷的残留量。

1.3 测试条件

1.3.1 样品预处理方法。稻谷样品脱壳后,粉碎过40目筛,待测。称取5.00 g 糙米粉样品于50 mL 具塞离心管中,加10 mL 水完全湿润样品,浸泡30 min,加20.00 mL 乙腈,旋涡振荡提取15 min,加3.5 g 氯化钠剧烈振荡1 min,通过3000 r/min以上速度离心3 min。称取100 mg PSA、400 mg 无水硫酸镁于15 mL 离心管中,吸取离心50 mL 离心管中的上清液6 mL 于其中,剧烈振摇1 min,以8000 r/min以上速度离心3 min。吸取4 mL 上清液于刻度离心管中,使用氮气50℃水浴中吹至近干,用1.00 mL 乙腈+水(1+2)溶液溶解,旋涡混合后过0.2 μm 的滤膜待测。

1.3.2 色谱和质谱条件。液相色谱条件:色谱柱为Phenomenex C₁₈柱(4.6 mm×100 mm,2.6 μm,P/N:528230-87);梯度洗脱,洗脱程序见表1;柱温35℃;进样量10 μL。

表1 液相色谱梯度洗脱程序

Table 1 Liquid chromatography gradient elution procedure

| 时间 Time min | 流速 Flow mL/min | 0.1% 甲酸水溶液 0.1% formic acid aqueous solution//% | 乙腈 Acetonitrile % |
|-------------------|----------------------|---|-------------------------|
| 0 | 0.5 | 70 | 30 |
| 4 | 0.5 | 5 | 95 |
| 10 | 0.5 | 5 | 95 |
| 10.1 | 0.5 | 70 | 30 |
| 13.0 | 0.5 | 70 | 30 |

质谱条件:离子源为电喷雾离子源(ESI),正离子模式;扫描方式为多反应监测(MRM);气帘气为137.89 kPa;碰撞气为41.37 kPa;雾化气为344.74 kPa;辅助加热气为379.21 kPa;电喷雾电压5500 V;离子源温度600℃。监测离子:监测离子及参数见表2。

表2 化合物质谱参数

Table 2 Compound mass spectrometers

| 化合物 Compound | 母离子 Q1 Mother ion//m/z | 子离子 Q3 Daughter ion//m/z | 驻留时间 Dwell time//ms | 去簇电压 DP Declustering potential//V | 碰撞能量 CE Collision energy//eV |
|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| 毒死蜱 Chlorpyrifos | 198.1 | 106.8* | 50 | 76 | 43 |
| | 198.1 | 133.9 | 50 | 76 | 33 |
| TCP 3,5,6-trichloro-2-pyridinol | 350.1 | 198.1* | 50 | 58 | 25 |
| | 350.1 | 97.1 | 50 | 58 | 47 |
| 三唑磷 triazophos | 314.1 | 162.1* | 50 | 89 | 60 |
| | 314.1 | 286.0 | 50 | 89 | 25 |

注:“*”为定量离子

Note:“*” represent determined ion

1.4 数据处理 试验数据方差分析采用SPSS16.0(SPSS公司),数值拟合采用Origin 8.0(OriginLab公司)。

2 结果与分析

2.1 方法性能验证 将10.00 mg/L的毒死蜱、TCP及三唑磷混合标准溶液添加至空白糙米粉中,使其在样品中含量分

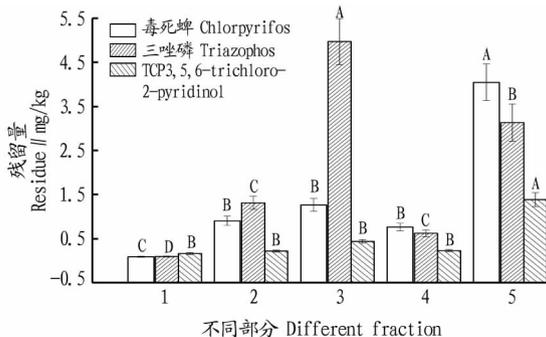
别为0.020、0.050、0.200 mg/kg,按照上述方法“1.3”进行处理并上机测定,考察方法的回收率和精密度(n=9)。结果表明(表3),该方法测定毒死蜱、TCP和三唑磷的检测限分别为2、10和1 μg/kg,线性范围分别为10~1000、10~1000和2~250 μg/L,相关系数均大于0.99,回收率为93.4%~

99.1%, RSD 为 1.7% ~ 5.6%。由此可见,该方法可以同时准确定量稻谷中毒死蜱、TCP 和三唑磷的残留量。

表 3 方法性能($n=9$)Table 3 Method performance($n=9$)

| 序号 Number | 农药名称 Pesticide name | 线性范围 Linear range $\mu\text{g/L}$ | 相关系数 Correlation coefficient | 检出限 Limit of detection $\mu\text{g/kg}$ | 添加 10 $\mu\text{g/kg}$ Adding 10 $\mu\text{g/kg}$ | | 添加 100 $\mu\text{g/kg}$ Adding 100 $\mu\text{g/kg}$ | | 添加 250 $\mu\text{g/kg}$ Adding 250 $\mu\text{g/kg}$ | |
|--------------|------------------------|--|------------------------------------|--|--|---|--|---|--|---|
| | | | | | 回收率 Recovery % | RSD Relative standard deviation % | 回收率 Recovery % | RSD Relative standard deviation % | 回收率 Recovery % | RSD Relative standard deviation % |
| 1 | 毒死蜱 | 10 ~ 1 000 | 0.997 | 2 | 95.0 | 4.0 | 96.2 | 3.8 | 94.3 | 3.3 |
| 2 | TCP | 10 ~ 1 000 | 0.999 | 10 | 94.2 | 5.4 | 93.6 | 5.6 | 93.4 | 3.5 |
| 3 | 三唑磷 | 2 ~ 250 | 0.998 | 1 | 99.1 | 3.2 | 98.1 | 3.1 | 97.4 | 1.7 |

2.2 稻谷不同碾磨加工部分的毒死蜱和三唑磷的残留量 收集稻谷的不同加工部分并测定其中的毒死蜱及其代谢物 TCP 和三唑磷的残留量,考察碾磨加工对稻谷中农药消减的影响。结果表明,稻谷不同加工部分的毒死蜱、TCP 和三唑磷的残留量分布差异大。糠粉中毒死蜱的残留量显著高于稻谷、糙米、稻壳和精米;稻谷、糙米和稻壳中毒死蜱残留量无显著差异,并显著高于精米中残留量(图 1)。TCP 是毒死蜱降解的主要产物^[17-18],糠粉中 TCP 残留量显著高于稻谷、稻壳、糙米和精米;稻谷、稻壳、糙米和精米中 TCP 残留量则无显著差异。三唑磷在稻壳中残留量最高,糠粉中三唑磷的残留量显著高于稻谷、糙米和精米;糙米和稻谷三唑磷的残留量无显著差异;精米中三唑磷残留量最低(图 1)。由此可见,毒死蜱和三唑磷的残留多数分布在稻壳或糠粉中。因此可知,通过碾磨加工等处理方式能够有效降低稻谷中的农药如毒死蜱和三唑磷等的残留量。该试验结果与孔志强^[13]的研究稻谷脱壳和碾磨加工降低乙酰甲胺磷和甲胺磷的残留量的结果一致。



注:横坐标中 1、2、3、4、5 分别表示精米、稻谷、稻壳、糙米和糠粉;柱上不同字母表示在 0.05 水平残留量差异显著,相同字母表示在 0.05 水平残留量差异不显著

Note: In the abscissa, number 1, 2, 3, 4, and 5 represent milled rice, rice, rice husk, brown rice and bran powder, respectively; The different letters on the column indicate that the difference in the level of 0.05 is significant, and the same letter indicates that the difference in the level of 0.05 is not significant

图 1 稻谷不同加工部分毒死蜱、TCP 和三唑磷含量

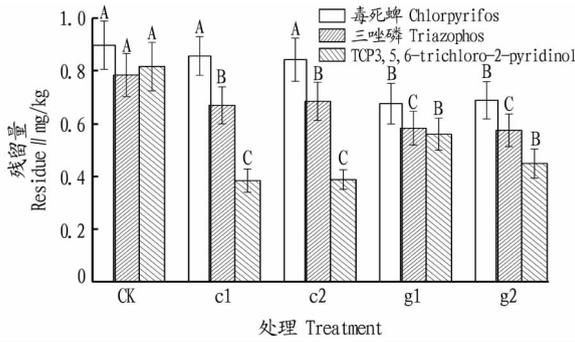
Fig. 1 The content of chlorpyrifos, TCP and triazophos in different processed parts of rice

2.3 稻谷不同加工方式对毒死蜱和三唑磷残留量的影响 研究表明,清洗和蒸煮等加工对蔬菜和水果中农药残留

的去除效果显著,但是清洗对农药残留的去除效果与农药的理化性质如辛醇/水分配系数(Kow 值)、溶解度、蒸汽压和清洗液的理化性质,如温度、pH、乳化性等密切相关^[8-9]。韩卉等^[17]研究认为,清水清洗能有效去除稻米上残留毒死蜱。该研究结果则显示,去离子水或者 5% (W/V) 氯化钠溶液中蒸煮稻谷无法显著降低毒死蜱残留量(去除率分别为 4.56% 和 6.12%),但是显著降低三唑磷的残留量(去除率分别为 16.63% 和 12.73%)和 TCP 的残留量(去除率分别为 52.94% 和 52.45%)(图 2)。该结果可能与毒死蜱和三唑磷的溶解度等理化性质差异有关,毒死蜱在稻谷蜡质层分布更高,因此短时间的蒸煮无法明显降低稻谷中毒死蜱的残留量。

研究证实,发酵等加工方式是一种有效降解农药残留的生物途径^[8-9],如稻米酿酒能够显著降低甲基嘧啶磷和毒死蜱等 7 种农药的残留量^[14]。稻谷发芽亦是一种重要的稻谷深加工生物技术,研究发现,发芽处理的稻谷的营养活性成分如 γ -氨基丁酸含量显著提高^[20]。该研究探讨了发芽稻谷中毒死蜱和三唑磷的残留量变化。结果表明,0.5% (W/V) 氯化钙介质或者去离子水介质中发芽稻谷的毒死蜱、TCP 和三唑磷的残留量显著低于未处理稻谷,毒死蜱的去除率分别为 24.69% 和 24.25%,TCP 的去除率分别为 31.42% 和 44.98%,以及三唑磷的去除率分别为 25.79% 和 26.72%(图 2)。同时,预试验发现,0.2% (W/V) 碳酸氢钠溶液清洗 3 次,测定稻谷中毒死蜱的残留量差异不明显(数据未发表)。稻谷发芽过程中,长时间的浸泡和发芽介质氯化钙增加了细胞的通透性^[21],以及由于发芽过程中微生物释放的酶^[22]或者稻谷的内源酶作用加速了残留农药的降解,因此,发芽稻谷中农药残留量显著下降。换言之,稻谷发芽是一种有效消减农药残留的技术手段,这就为提升发芽稻谷产品的安全提供了新的技术支持。但是,该研究仅获得初步结果,不同浓度氯化钙对发芽和农药降解的影响机制仍需要进一步研究。

2.4 不同储藏温度对毒死蜱和三唑磷含量的影响 王松雪等^[15]研究认为,不利储藏环境(30 $^{\circ}\text{C}$, RH 75%)下粮食中马拉硫磷的降解显著。该研究中,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 条件下储藏稻谷。结果表明,毒死蜱和三唑磷的降解过程近似满足一级动力学模型方程(即负指数降解模型),毒死蜱的降解方程为 $C = 0.899e^{-0.005t}$ ($R^2 = 0.8556$)(图 3),半衰期为 138.6 d;三唑磷



注:CK表示未处理对照;c1表示去离子水中蒸煮;c2表示5% (W/V)氯化钠溶液中蒸煮;g1表示0.5% (W/V)氯化钙介质中发芽;g2表示去离子水介质中发芽。柱上不同字母表示在0.05水平残留量差异显著,相同字母表示在0.05水平残留量差异不显著

Note:CK represents the untreated control;c1 represents cooking in the deionized water;c2 represents cooking in 5% (W/V) of sodium chloride solution;g1 represents germination in 0.5% (W/V) of calcium chloride medium;g2 represents germination in deionized water medium. The different letters on the column indicate that the difference in the level of 0.05 is significant, and the same letter indicates that the difference in the level of 0.05 is not significant

图2 加工处理后稻谷中毒死蜱、TCP和三唑磷的含量

Fig.2 The content of chlorpyrifos, TCP and triazophos in rice after processing

降解方程 $C = 0.768e^{-0.009t}$ ($R^2 = 0.8228$), 半衰期 77.0 d (图4)。该结果与王志强等^[16]报道糙米中三唑磷和毒死蜱的降解动态规律一致。

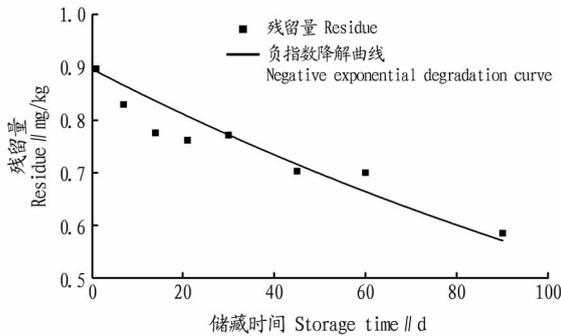


图3 稻谷中毒死蜱降解曲线(37 °C储藏)

Fig.3 Chlorpyrifos degradation curve in rice (storage at 37 °C)

TCP是毒死蜱的初级代谢物^[17-18]。37 °C储藏条件下, 21 d后稻谷中TCP含量最低,随着稻谷中毒死蜱降解转化成TCP,稻谷中TCP的残留量增加(图5)。毒死蜱和TCP存在协同效应导致毒性增强^[20],因此,尚需进一步研究其降解动态规律。

将试验稻谷置于4 °C储藏条件下储藏90 d,稻谷中毒死蜱的残留量变化不显著[未储藏的残留量为(0.899 ± 0.097) mg/kg,储藏后的残留量为(0.940 ± 0.110) mg/kg]; TCP的残留量降低但不显著[未储藏的残留量为(0.818 ± 0.090) mg/kg;储藏后的残留量为(0.725 ± 0.103) mg/kg];三

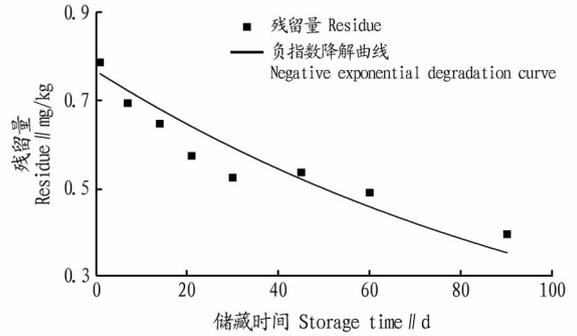


图4 稻谷中三唑磷降解曲线(37 °C储藏)

Fig.4 Triazophos degradation curve in rice (storage at 37 °C)

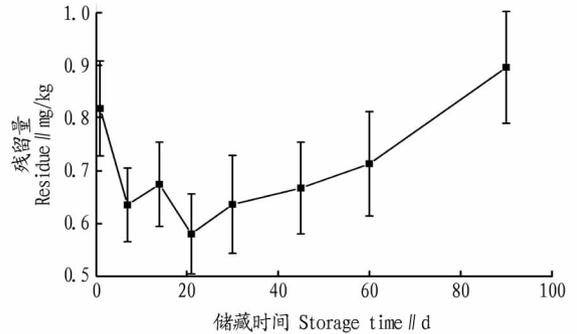


图5 稻谷中TCP降解曲线(37 °C储藏)

Fig.5 TCP degradation curve in rice (storage at 37 °C)

唑磷的残留量略有降低但不显著[未储藏的残留量为(0.786 ± 0.087) mg/kg,储藏后的残留量为(0.657 ± 0.090) mg/kg]。该研究结果表明,低温储藏稻谷不利于残留农药的降解,与已有的研究报道相符,如王松雪等^[15]研究认为,低温储藏环境下,粮食中马拉硫磷等农药的残留量较高,降解速度慢;赵慧星等^[23]研究认为,低温冷藏条件下,敌敌畏、毒死蜱和甲基对硫磷等农药降解速度均下降。

3 结论

该试验得出,毒死蜱及其代谢物TCP、三唑磷等农药残留多数分布在米糠层,碾磨加工有利于降低稻谷的农药残留量。短时间的蒸煮无法明显降低稻谷中毒死蜱的残留量。发芽稻谷中毒死蜱及其代谢物TCP、三唑磷的残留量显著低于未发芽稻谷。发芽加工具备有效消减稻谷农药残留的潜力。在37 °C储藏条件下,稻谷中毒死蜱和三唑磷的降解过程近似满足一级动力学模型方程。在4 °C低温储藏条件下,稻谷中毒死蜱和三唑磷的残留量变化不大,可见低温储藏稻谷不利于残留农药的降解。

参考文献

- [1] 华乃震. 防治水稻害虫的杀虫剂及剂型[J]. 现代农药, 2012, 11(1): 6-12, 56.
- [2] 屈天尧, 王德海, 吴晓波, 等. 气相色谱法快速检测粮谷中的有机磷类、有机氮类和氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药科学与管理, 2009, 30(6): 36-40.
- [3] 伊雄海, 时逸吟, 赵善贞, 等. 气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查食品中182种农药残留[J]. 色谱, 2016, 34(11): 1097-1105.
- [4] 唐俊, 曾凯, 张敏, 等. 基于QuEChERS-液质联用法同时测定大米中五种新型农药残留[J]. 食品工业, 2016, 37(3): 276-279.
- [5] 张存政, 张心明, 田子华, 等. 稻米中毒死蜱和氟虫腈的残留规律及其暴露风险[J]. 中国农业科学, 2010, 43(1): 151-163.

- [6] 应兴华,徐霞,欧阳由男,等.水稻植株不同部位中三唑磷含量动态分布趋势的研究[J].农业环境科学学报,2010,29(5):839-843.
- [7] 钱允辉,王志强,张夕林,等.水稻中后期相关农药使用次数与农药残留量动态关系的研究[J].中国农业科学,2008,41(9):2678-2685.
- [8] 李云成,孟凡冰,陈卫军,等.加工过程对食品中农药残留的影响[J].食品科学,2012,33(5):315-322.
- [9] KAUSHIK G, SATYA S, NAIK S N. Food processing a tool to pesticide residue dissipation: A review[J]. Food research international, 2009, 42(1): 26-40.
- [10] 梁颖,丁莹,张留圈,等.元分析方法评估食品加工对果菜中农药残留的作用[J].现代食品科技,2016,32(4):265-270,276.
- [11] LEE S R, MOURER C R, SHIBAMOTO T. Analysis before and after cooking processes of a trace chlorpyrifos spiked in polished rice[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1991, 39(5): 906-908.
- [12] NAKAMURA Y, SEKIGUCHI Y, HASEGAWA S, et al. Reductions in postharvest-applied dichlorvos, chlorpyrifosmethyl, malathion, fenitrothion, and bromide in rice during storage and cooking processes[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1993, 41(11): 1910-1915.
- [13] 孔志强.农产品加工及储存过程中农药残留降解规律的研究[D].北京:中国农业科学院,2012:15-26.
- [14] 张倩.稻谷酿酒、烹饪过程中甲基嘧啶磷等7种农药的残留迁移规律[D].北京:中国农业大学,2014:30-61.
- [15] 王松雪,苏福荣,谢刚,等.不同储粮环境作用下马拉硫磷在粮食上的残留消解动态[J].食品科学,2008,29(7):78-80.
- [16] 王志强,黄胜海,张夕林,等.糙米中农药降解动态研究[J].江苏农业科学,2010(4):331-333.
- [17] 韩卉,沙小玲,陈小军,等.清洗和烹饪方式对稻米中残留毒死蜱的去除效果[J].广东农业科学,2016,43(5):135-140.
- [18] 田芹,周志强,江树入,等.毒死蜱在环境水体中降解的研究[J].农业环境科学学报,2005,24(2):289-293.
- [19] CACERES T, HE W, NAIDU R, et al. Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water[J]. Water research, 2007, 41(19): 4497-4503.
- [20] 姚森,杨特武,赵莉君.发芽糙米中 γ -氨基丁酸含量的品种基因型差异分析[J].中国农业科学,2008,41(12):3974-3982.
- [21] 李思,方坚,梁建芬.浸泡液对糙米发芽的影响研究[J].食品科学,2007,28(7):138-141.
- [22] 付相晋,李秀明,李忠海,等.糙米发芽过程中优势细菌分离鉴定[J].粮食与油脂,2011(4):41-43.
- [23] 赵慧星,赵科华,车军,等.实验室条件下几种常见农药降解规律研究[J].安徽农业科学,2009,37(6):2694-2695.

(上接第90页)

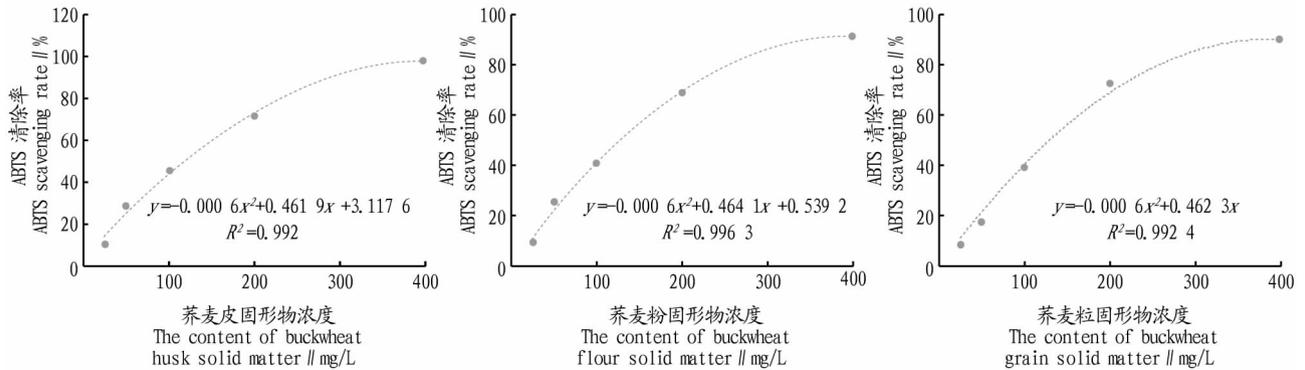


图2 荞麦提取物对 ABTS 自由基的清除作用

Fig.2 The scavenging effect of buckwheat extract on ABTS free radical

黄酮含量,以及对 DPPH 和 ABTS 自由基的清除作用处于荞麦粉和荞麦皮提取物之间。

荞麦皮较荞麦粉和籽粒含有更多的天然抗氧化成分,如黄酮化合物等,合理开发利用荞麦皮,可很好地提高荞麦的经济附加值,为荞麦今后深加工指出又一条可行途径。

参考文献

- [1] 赵保路. 自由基、营养、天然抗氧化剂与衰老[J]. 生物物理学报, 2010, 26(1): 26-36.
- [2] HARMAN D, EDDY D E. Free radical theory of aging: Beneficial effect of adding antioxidant to the maternal mouse diet on life span of offspring; Possible explanation of the sex different in longevity[J]. Age, 1979, 2(4): 109-112.
- [3] FINKEL T. Ageing: A toast to long life[J]. Nature, 2003, 425: 132-133.
- [4] 凌家庭. 天然抗氧化剂及其清除氮自由基的进展[J]. 食品工业, 2000(3): 19-22.
- [5] 梁云,王洪新. 几种天然抗氧化剂清除自由基能力的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(6): 2181-2183.
- [6] 田云,卢向阳,易克,等. 天然抗氧化剂清除氧自由基的能力[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2004, 30(3): 209-211.
- [7] 李红敏. 荞麦多肽的制备及其抗氧化活性的研究[D]. 上海: 上海水产大学, 2007.
- [8] 于智峰,付英娟,王敏,等. 苦荞黄酮提取物体外清除自由基活性的研究[J]. 食品科技, 2007, 32(3): 126-129.
- [9] 黄海燕. 苦荞黄酮与皂苷的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 20-21.
- [10] AWIKA J M, ROONEY L W, WU X L, et al. Screening methods to measure antioxidant activity of Sorghum (*Sorghum bicolor*) and Sorghum products[J]. Journal of agriculture food and chemistry, 2003, 51(23): 6657-6662.
- [11] SIDDHURAJU P. Antioxidant activity of polyphenolic compounds extracted from defatted raw and dry heated *Tamarindus indica* seed coat[J]. LWT - Food science and technology, 2007, 40(6): 982-990.