

# 电解对兽药残留的降解作用

程永友<sup>1</sup>, 刘洪斌<sup>2</sup>, 马凤伟<sup>1</sup>, 孙一朋<sup>3</sup>

(1. 贵阳学院食品与制药工程学院, 贵州贵阳 550005) (2. 中国动物疫病预防控制中心, 北京 100125)

(3. 北京雁栖湾生物技术有限公司, 北京 100081)

**摘要:** 研究以两款市售电解清洗机为实验对象, 观察该类清洗机对兽药残留降解能力。用酶联免疫试剂盒和胶体金试纸研究其对青霉素类、磺胺类、氟喹诺酮类、四环素类、 $\beta$ -受体激动剂类化合物等物质的降解效率及影响因素。用 HPLC 分析电解清洗机对猪肉和猪肝实际样本中兽药残留的作用效果。结果表明: 电解清洗机能够有效降解水溶液中青霉素类、磺胺类、 $\beta$ -受体激动剂类化合物。对恩诺沙星、环丙沙星、氧氟沙星等几种化合物降解效率低。对于 50 mg/L 孔雀石绿溶液, 清洗机一(功率: DC24V/2.5A) 降解完全需要 6 min, 而清洗机二(功率: DC24V/5A) 仅 2 min 即可降解完全。对于 100 mg/L 孔雀石绿溶液, 100 mg/L NaCl 条件下, 2 min 降解完全; 50 mg/L NaCl 条件下需要 4 min; 25 mg/L NaCl 条件下 10 min 仍不能完全降解。在孔雀石绿溶液中添加 0.5% 血清, 清洗机作用 10 min 仍不能完全降解。猪肉和猪肝样本经电解清洗机作用后, 沙丁胺醇、恩诺沙星、环丙沙星、磺胺甲噁唑和磺胺间甲氧嘧啶残留量在 80% 以上。试验结果表明: 电解清洗机作用效果受仪器功率、电解质种类和浓度、血清、样本状态等影响大。电解清洗机用于肉类食品中化合物残留降解, 受影响因素多, 不能确保有效去除肉产品中兽药残留。

**关键词:** 电解清洗机; 兽药残留; 降解; 影响因素

文章编号: 1673-9078(2020)01-281-287

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.1.039

## Degradation of Veterinary Drug Residues by Electrolysis

CHENG Yong-you<sup>1</sup>, LIU Hong-bin<sup>2</sup>, MA Feng-wei<sup>1</sup>, SUN Yi-peng<sup>3</sup>

(1.College of Food and Pharmaceutical Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China) (2.Chinese Animal Disease Control Center, Beijing 100125, China) (3.Beijing Yanqiwan Biotechnology Co. Ltd., Beijing 100081, China)

**Abstract:** This study used two commercially available electrolytic cleaners as experimental objects to examine their abilities to degrade veterinary drug residues. The degradation efficiency and influencing factors for the two cleaners to degrade substances like penicillins, sulfonamides, fluoroquinolones, tetracyclines, and  $\beta$ -agonists were investigated by the enzyme-linked immunosorbent assay kit and colloidal gold test strips. The effects of the electrolytic cleaner on the residual veterinary drug in actual pork and pig liver samples were studied by HPLC. The results show that the electrolytic cleaners could effectively degrade penicillins, sulfonamides and  $\beta$ -agonists in aqueous solutions, but exhibited low degradation efficiency towards other compounds such as enrofloxacin, ciprofloxacin and ofloxacin. For the malachite green solution at 50 mg/L, the cleaner 1 (power: DC24V/2.5A) took 6 min for complete degradation, whilst the cleaner 2 (power: DC24V/5A) only required 2 min. For the malachite green solution at 100 mg/L, the degradation was completed in 2 min in the presence of NaCl at 100 mg/L and in 4 min with 50 mg/L NaCl, but not completed with 25 mg/L NaCl even up to 10 min. The addition of 0.5% serum to the malachite green solution could not enable the cleaner to complete the degradation within 10 min. The residual amount of salbutamol, enrofloxacin, ciprofloxacin, sulfamethoxazole and sulfamethoxazole pyrimidine remained over 80%, after the pork and pig liver samples were subjected to the cleaner. The experimental results showed that the performance of the electrolytic cleaner was greatly affected by the power of the equipment, type and concentration of electrolyte, presence of serum and state of the samples. The degradation of residual compounds in meat products by using electrolytic cleaners is affected by many influencing factor, thus, this approach cannot ensure the effective removal of veterinary drug residues in meat products.

**Key words:** electrolytic cleaner; veterinary drug residue; degradation; influence factor

收稿日期: 2019-05-12

基金项目: 贵阳学院博士科研启动经费 (GYU-ZRD[2018]-021); 贵阳市科技局贵阳学院专项资金 (GYU-KYZ[2018]01-16); 贵州省科技厅基础研究计划项目 (黔科合基础[2019]1013号)

作者简介: 程永友 (1981-), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向: 食品质量安全

电解清洗机,市售产品通常称为果蔬清洗机,主要用于家庭或餐厅果蔬清洗。电解清洗机技术原理属于电解设备技术领域。清洗机的核心部件是电解发生器,电解发生器包括至少一对阴电极和阳电极,阴电极和阳电极之间设透水性隔膜。电解清洗机工作时,在水中产生大量微小氢气泡,并产生具有还原能力和杀菌能力的富氢水,从而有效去除果蔬农药残留。

目前市场上存在多个品牌利用电解原理的果蔬清洗机。除了果蔬清洗,生产商均宣传其产品可以有效消除肉中兽药和激素残留,但缺乏此类清洗机对肉中兽药及其他化合物的降解相关的研究,比如电解清洗机对残留化合物的降解效率、降解产物毒性变化、降解产物移除特性等。

电解清洗机本质上是一种电解装置。在食品安全领域,通过电解、电解制备得到不同电位水用于杀菌、降解农药及霉菌毒素,得到了较多研究<sup>[1-5]</sup>。不过在降解兽药残留方面的研究较少。EA Serna-Galvis 等用 Ti/IrO<sub>2</sub> 阳极和 Zr 阴极电化学系统,处理 3 种氟喹诺酮类抗生素(环丙沙星、诺氟沙星和左氧氟沙星),环丙沙星和诺氟沙星的降解速度大于左氧氟沙星。当作用条件为 5 mA/cm<sup>2</sup> 和 NaCl 0.05 mol/L 时,40 min 医疗废水中的诺氟沙星全部降解<sup>[6]</sup>。EA Serna-Galvis 等用该系统处理 6 种常用抗生素(分别属于青霉素类、头孢菌素类和氟喹诺酮类,抗生素溶液浓度为 40 μmol/L),作用 20 min,超过 90% 抗生素被降解。几类抗生素降解速率比较:氟喹诺酮类>青霉素类>头孢菌素类。实验表明:增加氯离子含量能够加速抗生素降解,而尿素和铵则阻止降解过程<sup>[7]</sup>。Natija Barhoumi 等用非均相电芬顿法处理 0.23 mol/L 左氧氟沙星溶液,在 300 mA 条件下作用 8 h,药物基本降解完全<sup>[8]</sup>。以上研究表明电解能够降解抗生素,但用于肉产品中兽药残留方面的研究不足。随着电解清洗机越来越多地用于家庭肉产品处理,有必要对此类清洗机在肉产品中残留兽药和其他非法添加物降解消除作用开展研究,确保肉类品质和消费安全。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

市售电解清洗机:清洗机一,功率:DC24V/2.5A;清洗机二,功率:DC24V/5A; Infinite M1000 Pro 全波长多功能酶标仪,瑞士 Tecan 公司;超高效液相色谱仪 HPLC (Acquity UPLC I-CLASS) 配三重四极杆质谱仪 (TQ-XS),美国 Waters 公司;均质机,德国 IKA 公司;N-EVAP 氮吹仪,美国 Organomation 公司。

恩诺沙星、磺胺嘧啶、氯霉素、头孢噻吩钠、诺氟沙星、青霉素 K、氧氟沙星、替米考星标准品为中国兽医药品监察所产品;环丙沙星、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、盐酸四环素、氨苄西林标准品为德国 Dr 公司产品;盐酸克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇高浓度储存液由贵阳学院食品与制药工程学院实验室保存;孔雀石绿(分析纯),购自国药集团。酶联免疫试剂盒和胶体金试纸由北京雁栖湾生物技术有限公司提供。兽药残留阳性猪组织样品由中国动物疫病控制中心刘洪斌老师提供。阴性猪肉样品购自超市,经 LC-MS/MS 分析确认为阴性样本。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 电解清洗机处理化合物溶液

配制 2 L 一定浓度抗生素或 β-受体激动剂化合物水溶液(表 2),使 NaCl 浓度为 100 mg/kg,然后将溶液注入电解清洗机水槽。电解作用过程中采样,采样时间点见表 2。

#### 1.2.2 电解清洗机处理猪组织

将冷冻状态和非冷冻状态猪肉、猪肝分割为约 200 g 大小,放入电解清洗机水槽,再加入 100 mg/L NaCl 水溶液没过样品,以清洗机二作用 10 min。

#### 1.2.3 试纸条检测化合物

按产品说明书操作,吸取 200 μL 待测样本与胶体金标记蛋白充分混匀后,插入试纸条进行显色反应,按试纸条使用说明判读结果。由于该类试纸条的适用样本为生牛奶,测得的结果与化合物的真实值可能存在偏差,但可以反映化合物浓度的变化情况。

#### 1.2.4 试剂盒检测化合物

按 ELISA 试剂盒说明书操作。ELISA 试剂盒检测样本主要为动物尿液或肌肉组织,因此应用试剂盒测得化合物的量与真实值有偏差,但可以反映化合物的降解情况。

#### 1.2.5 HPLC 检测化合物降解

##### 1.2.5.1 受体激动剂类药物前处理方法

提取:准确称取 2 g (±0.01 g) 组织样品于 50 mL 离心管中,加入 0.2 mol/L 乙酸铵 (pH=5.2) 8.0 mL,40 μL β-葡萄糖醛苷酶/芳基硫酸酯酶,37 °C 酶解 16 h,然后放置至室温,涡旋混匀,9500 r/min 离心 10 min,上清液倒入另一 50 mL 离心管中,用高氯酸调节 pH 值至 2 左右,涡旋震荡 10 min,9500 r/min 离心 5 min 取上清液于一 15 mL 离心管中,待过净化柱。

净化:将提取液全部转移至乙腈水溶液(乙腈:水=8:2, V/V) 活化的 Oasis PRiME HLB 柱中,流速 1~2 d/s,然后用 5 mL 水淋洗,最后用乙腈水溶液(V/V:

8:2) 6 mL 洗脱, 收集全部洗脱液于 50 °C 氮气吹至小于 1 mL, 用初始流动相(甲醇:0.1%甲酸水=95:5, V/V)定容至 2 mL, 12000 r/min 离心 5 min, 0.22 μm 滤膜过滤待上机测定。

#### 1.2.5.2 磺胺及氟喹诺酮类药物前处理方法

提取: 准确称取事先匀浆的 2 g(±0.01 g) 动物组织样品于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈水溶液(8:2, V/V), 涡旋震荡 10 min, 9500 r/min 离心 5 min 取上清液于另一 50 mL 离心管中, 待过净化柱。

净化: 将提取液全部加入事先用 3 mL 乙腈水溶液(乙腈:水=8:2, V/V) 活化的 Oasis PRiME HLB 柱中, 流速 1 d/s 左右, 收集全部滤过液, 50 °C 氮气吹至近干, 2 mL 初始流动相定容, 12000 r/min 离心 5 min, 0.22 μm 尼龙滤膜过滤待上机测定。

#### 1.2.5.3 液相色谱条件

色谱柱: Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub> (50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 流速: 0.3 mL/min; 流动相 A: 0.1% 甲酸水溶液, 流动相 B: 甲醇, 0 min~0.5 min, 95% A 保持不变, 0.5 min~2.0 min, 95% A 线性变化至 75%; 2.0 min~3.5 min, 75% A 保持不变, 3.5 min~3.6 min, 75% A 线性变化至 60%; 3.6 min~4.0 min, 60% A 保持不变, 4.0 min~6 min, 60% A 线性变化至 0%; 6.0 min~8.0 min, 0% A 保持不变, 8.0 min~8.5 min, 0% A 线性变化至 95%; 8.5 min~10.5 min, 95% A 保持不变; 进样量 10 μL。

#### 1.2.5.4 质谱条件

电离模式: ESI+; 毛细管电压: 3.0 kV; 萃取锥孔电压: 3 V; RF 透镜电压: 0.5 V; 源温: 150 °C; 脱溶剂温度: 250 °C; 锥孔气流速: 150 L/h; 脱溶剂气流速: 600 L/h; 采集模式: MRM; 各种药物优化母离子和子离子及对应聚焦电压和碰撞电压值见表 1 所示。

#### 1.2.5.5 HPLC-MS/MS 方法回收率实验

取空白猪肉、猪肝样品, 添加浓度为 10 μg/kg 表 1 中各化合物标准溶液, 6 次平行测定, 按 1.2.5.1 和 1.2.5.2 方法进行添加回收实验, 上机检测待测药物含量, 并与添加浓度比较, 计算回收率。

#### 1.2.6 数据统计分析

数据统计分析采用 Excel 2007 软件进行统计分析和回收率计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 清洗机降解化合物的效率

使用清洗机一和清洗机二作用各种抗生素溶液, 分别于 0、2、4、6、8、10 min (或其他时间点) 取样。用试纸条及 ELISA 试剂盒检测样本中的化合物。结果见表 2。

实验结果表明, 通过清洗机作用, 青霉素类、磺胺类、受体激动剂类化合物均被降解, 但降解速率有所不同。恩诺沙星、环丙沙星、氧氟沙星等几种化合物未见降解或降解程度低。这是由于各种化合物自身性质不同引起的, 主要原因在于化合物的结构<sup>[6]</sup>。进一步研究中, 应该针对常用重要兽药建立时间-降解曲线, 量化在一定条件下, 电解清洗机对不同兽药的降解效率。

### 2.2 化合物降解的影响因素

#### 2.2.1 仪器功率

由表 2 结果可见, 氧氟沙星、磺胺类、四环素类等化合物溶液在清洗机一作用时, 未检测到降解。在换用清洗机二作用后, 在同样时间采样, 则检测到化合物降解。对于能被降解的化合物, 功率大的仪器, 化合物降解速率更快。

表 1 各种药物检测离子、质谱参数及保留时间

Table 1 Determination of ions, mass spectrometry parameters and retention time of various drugs

化合物名称	母离子(m/z)	子离子(m/z)	保留时间/ms	聚焦电压/V	碰撞电压/V
沙丁胺醇	240.1	147.9	0.003	22	18
		222.1	0.003		10
环丙沙星	332.1	288.01	0.005	30	18
		314.1	0.005		23
恩诺沙星	360.2	245.1	0.005	30	25
		316.2	0.005		18
磺胺甲噁唑	254.0	91.8	0.005	28	25
		155.8	0.005		15
磺胺间甲氧嘧啶	281.1	108	0.005	30	25
		155.9	0.005		16

表 2 清洗机对化合物的降解效率

Table 2 Degradation efficiency of compounds by washing machines

化合物	浓度	仪器	检测方法	检测结果
氨苄西林	90.00 µg/L	清洗机一	试纸条	2 min 取样时呈阴性
青霉素 K	10.00 mg/L	清洗机一	试纸条	2 min 取样时呈阴性
阿莫西林钠	4.00 mg/L	清洗机一	试纸条	6 min 取样时呈阴性
头孢噻吩钠	11.30 mg/L	清洗机一	试纸条	6 min 取样时呈阴性
恩诺沙星	90.00 µg/L	清洗机一	试纸条	12 min 取样时呈阳性
恩诺沙星	90.00 µg/L	清洗机二	试纸条	12 min 取样时呈阳性
环丙沙星	200.00 µg/L	清洗机一	试纸条	12 min 取样时呈阳性
环丙沙星	200.00 µg/L	清洗机二	试纸条	12 min 取样时呈阳性
氧氟沙星	200.00 µg/L	清洗机一	试纸条	12 min 取样时呈阳性
氧氟沙星	200.00 µg/L	清洗机二	试纸条	6 min 取样时呈弱阳性
诺氟沙星	200.00 µg/L	清洗机一	试纸条	6 min 呈现弱阳性, 12 min 时呈阴性
诺氟沙星	200.00 µg/L	清洗机二	试纸条	6 min 取样时呈阴性
四环素类	a	清洗机一	试纸条	48 min 取样时呈阳性
四环素类	a	清洗机二	试纸条	10 min 时均呈弱阳性
磺胺类	b	清洗机一	试纸条	12 min 取样时呈阳性
磺胺类	b	清洗机二	试纸条	6 min 取样时呈阴性
磺胺嘧啶	180.00 µg/L	清洗机一	ELISA	作用 6 min, 基本降解完全
氯霉素	200.00 µg/L	清洗机一	ELISA	作用 2 min, 基本降解完全
磺胺间二甲氧嘧啶	2.00 mg/L	清洗机一	ELISA	作用 2 min, 基本降解完全
替米考星	23.00 mg/L	清洗机一	ELISA	作用 4 min, 基本降解完全
克伦特罗	100.00 µg/L	清洗机一	ELISA	作用 2 min, 浓度有很大程度降低
莱克多巴胺	100.00 µg/L	清洗机一	ELISA	作用 2 min, 浓度有很大程度降低
沙丁胺醇	100.00 µg/L	清洗机一	ELISA	作用 2 min, 浓度有很大程度降低

注: ELISA 检测过程未使用标准曲线计算溶液中化合物的含量值, 测量化合物溶液在处理前后的 OD 值, 判断化合物降解情况;

a: 四环素类抗生素溶液浓度: 土霉素 40 mg/L+多西四环素 20 mg/L+盐酸四环素 5 mg/L; b: 磺胺间甲氧嘧啶 10 mg/L+磺胺甲恶唑 10 mg/L, 磺胺甲氧嘧啶 4 mg/L。

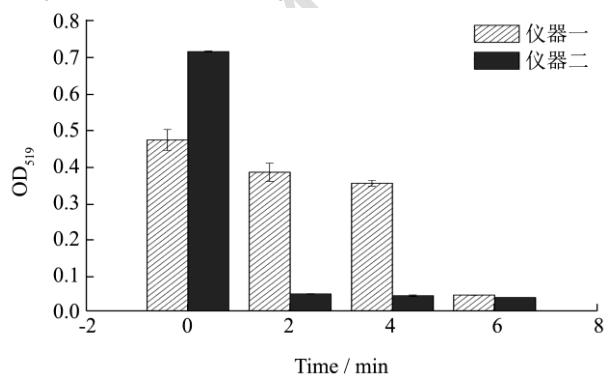


图 1 不同电解清洗机作用效果比较

Fig.1 Comparison of the effects of different electrolytic washing machines

在预实验中, 发现孔雀石绿能够被清洗机作用降解。孔雀石绿溶液的最大吸收波长为 519 nm, 通过测定 OD 值, 很方便检测孔雀石绿的浓度变化, 因此采

用孔雀石绿研究多个影响化合物降解效率的因素。用纯净水配制 50 mg/L 孔雀石绿溶液, 其中含氯化钠 100 mg/L (现配现用), 分别使用清洗机一和清洗机二作用, 测定 OD<sub>519</sub> 值 (见图 1)。采用清洗机二作用, 2 min 内即将孔雀石绿基本降解完全 (水的 OD<sub>519</sub>=0.0447±0.0021), 比清洗机一降解速率快。

### 2.2.2 电解质

分别采用 100 mg/L NaCl、KCl 及 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为电解质, 观察各组孔雀石绿 (100 mg/L) 的降解, 并增加了自来水组。结果如图 2。各组孔雀石绿降解速度依次为 NaCl 组>KCl 组>自来水组>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 组。根据实验结果, 孔雀石绿降解速度和溶液中离子浓度成正相关。本次实验使用的自来水对孔雀石绿降解的影响小于 50 mg/L NaCl 水溶液, 说明本次使用自来水中的离子浓度低于 50 mg/L NaCl 水溶液对应的离子浓度。

电解清洗机在实际使用中是采用自来水,其作用能力在本组设置的几种电解溶液中最差。北京市自来水水质标准要求氯化物浓度低于 250 mg/L,2017 年的监测数据显示北京市自来水中氯化物的实际含量为 11.1 mg/L~61.7 mg/L。当氯化物含量过低时,对清洗机降解化合物能力的影响比较大。

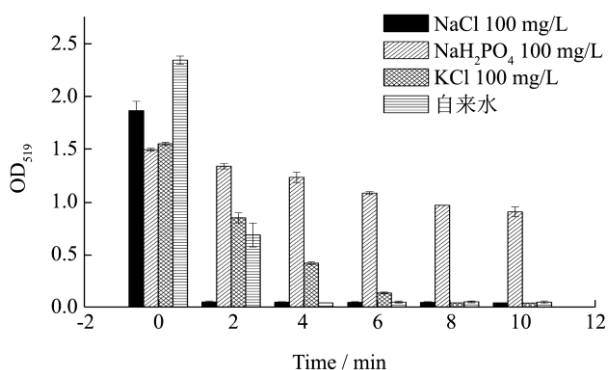


图2 不同电解质对化合物降解效果影响

Fig.2 Effect of different electrolytes on the degradation of compounds

### 2.2.3 NaCl 浓度

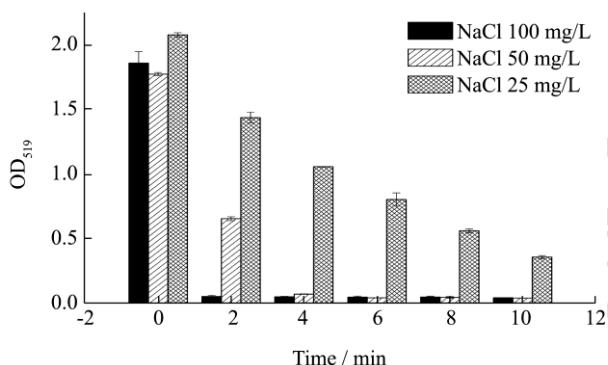


图3 NaCl 浓度对化合物降解效率影响

Fig.3 Effect of NaCl concentrations on the degradation efficiency of compounds

以纯净水配制 100 mg/L 孔雀石绿溶液,分别用浓度为 100、50、25 mg/L 的 NaCl 溶液,以清洗机二作用,溶液体积 1 L。结果如图 3。结果表明,随着 NaCl 浓度降低,孔雀石绿降解速率随之降低。

### 2.2.4 血清

以纯净水配制 100 mg/L 孔雀石绿溶液,其中 NaCl 浓度为 100 mg/L。处理组添加 0.5% 小牛血清,对照组不添加血清,以清洗机二作用,结果如图 4。血清对孔雀石绿降解呈负影响。肉类组织常粘附动物血液,因此在实际使用清洗机降解兽药残留时,应考虑血液产生的影响。

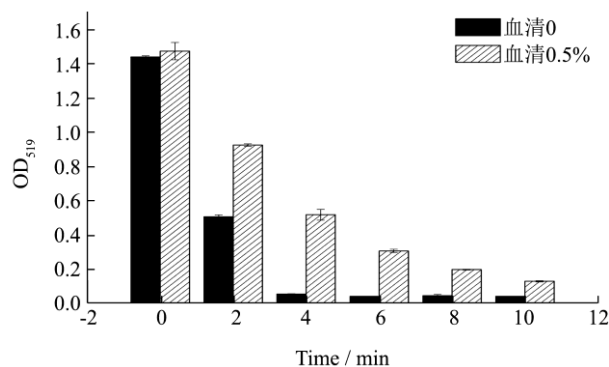


图4 血清对化合物降解效果影响

Fig.4 Effect of serum on compound degradation

### 2.2.5 样本状态

按照 1.2.2 部分处理猪肉和猪肝,HPLC 检测样本中抗生素在处理前后的含量变化。方法回收率:沙丁胺醇:72.4%;环丙沙星:76.6%;恩诺沙星:73.2%;磺胺甲噁唑:64%;磺胺间甲氧嘧啶:71.3%。肉样检测结果见表 3。

用仪器二作用实际猪肌肉和猪肝样本,样本中的 5 种化合物在作用后含量降低,但降低量小。样本在常温状态经清洗机处理后,猪肉沙丁胺醇降解 8.98%,恩诺沙星、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶分别降解 6.98%、10.49%、11.55%,环丙沙星几乎未降解。猪肝环丙沙星、恩诺沙星、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶分别降解 14.87%、17.91%、14.99%、10.73%。冷冻样本经处理后,猪肉环丙沙星、恩诺沙星、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶分别降解 0%、0.99%、7.96%、9.52%,猪肝环丙沙星、恩诺沙星、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶分别降解 5.55%、12.71%、1.31%、15.01%。由结果分析,除猪肝中磺胺间甲氧嘧啶外,数据表明其它冷冻态样本对电解清洗机降肉产品中兽药呈负作用。另外,实验结果也表明,电解清洗机对实际肉产品中兽药降解效率低,不能够依靠电解清洗机作为肉产品中清除兽药残留的主要手段。其中一家清洗机生产商提供的第三方检测数据表明:当 NaCl 浓度为 100 mg/L 时,使用清洗机处理猪肉(五花肉)样本 6 min,用串联四级杆液质联用仪检测盐酸克伦特罗含量,其浓度由处理前 23.7 μg/kg 降低至不能检出(<0.5 μg/kg)。该结果和本研究实际样本结果差异巨大,但其样本制作方法为人工用注射器将盐酸克伦特罗注入猪肉,因此不能代表实际样本。

本研究还确定了该类清洗机发挥化合物降解作用是依靠其电解作用。仪器生产商宣称该类清洗机主要

由产生的电解水（电位水）发挥作用。电解水（Electrolyzed Water）是以特殊电解装置对氯化钠溶液进行处理，经过一系列的复杂电化学及化学反应，使其 pH 值、氧化还原电位值（ORP）、有效氯浓度（ACC）等指标发生改变而产生的具有特殊功能的酸性电解水和碱性电解水的总称<sup>[9]</sup>。电解水发生装置有两种：二槽隔膜式电解槽，其阳极和阴极由隔膜分开，在两极分别产生碱性电解水和酸性电解水。一槽无膜式电解槽，其阳极和阴极没有隔开，其产生的电解水为弱酸性，pH 5~6。有很多关于各种电解水的研究。在食品工业中，pH 2~3 的酸性电解水可用作消毒剂，

杀灭食品和食品加工空间的细菌、病毒等。pH 10~13 的碱性电解水可作为清洁剂<sup>[10-15]</sup>。在本研究，电解清洗机作用 2 min 后，用所得电解水（NaCl 初始浓度为 100 mg/L）立即处理孔雀石绿，结果表明该电解水在停止电解作用后，不能降解孔雀石绿（数据未显示）。该结果提示该种清洗机降解化合物的主要能力来自电解作用，而非电解水，原因主要是由于电解水的功能来自 pH、氧化还原电位（ORP）、和氯浓度，一槽式电解器所得电解水不能有效形成这些功能。国外也存在家用电解水发生器制备电解水处理肉类微生物，但使用的发生器能够制备酸性电解水和碱性电解水<sup>[16]</sup>。

表 3 实际样本中兽药含量检测结果（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）

Table 3 Results of veterinary drug test in actual samples

化合物	猪肌肉			猪肝		
	未处理	常温处理	冷冻处理	未处理	常温处理	冷冻处理
沙丁胺醇	59.0	53.7	-	-	-	-
环丙沙星	3106.0	3102.9	3123.2	4819.9	4103.0	4552.2
恩诺沙星	6171.3	5740.6	6109.9	7302.1	5994.5	6374.2
磺胺甲噁唑	4550.1	4072.8	4187.9	1523.0	1294.7	1503.0
磺胺间甲氧嘧啶	3930.4	3476.3	3556.2	2740.9	2446.7	2329.4

注：未处理指未用清洗机处理；常温处理指样本在非冷冻状态处理；冷冻处理指样本在冷冻状态用清洗机处理。

### 3 结论

本实验研究了电解清洗机对兽药的降解作用，以及影响降解的因素。用电解清洗机对各化合物水溶液作用，多数化合物都能被快速降解，但氟喹诺酮类抗生素降解较弱。影响电解清洗机对兽药降解效果的因素较多，电解质浓度和种类、血清、样本状态等都能产生较大影响。对于实际肉类样本中的兽药降解，实验结果表明清洗机对肉样中兽药降解能力较弱，这可能是由于化合物位于肉样组织内部，电解反应不易作用于化合物引起。总之，本研究结果表明，该类清洗机不能确保肉产品中兽药被有效清除，因此不宜作为清除肉产品中兽药残留的主要手段。

### 参考文献

- [1] 谢军,孙晓红,潘迎捷,等.酸性电解水及其在食品工业中的应用[J].食品工业科技,2010,2:366-368  
XIE Jun, SUN Xiao-hong, PAN Ying-jie, et al. Acidic electrolyzed water and its application in the food industry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 2: 366-368
- [2] Qi H, Huang Q, Hung Y C. Effectiveness of electrolyzed oxidizing water treatment in removing pesticide residues and its effect on produce quality [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 561

- [3] Xiong K, Liu H J, Liu R, et al. Differences in fungicidal efficiency against aspergillus flavus for neutralized and acidic electrolyzed oxidizing waters [J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 137(1): 67-75
- [4] Audenaert K, Monbaliu S, Deschuyffeleeer N, et al. Neutralized electrolyzed water efficiently reduces *Fusarium*, spp. *in vitro* and on wheat kernels but can trigger Deoxynivalenol (DON) biosynthesis [J]. Food Control, 2012, 23(2):515-521
- [5] Zhang Q, Xiong K, Tatsumi E, et al. Elimination of aflatoxin B<sub>1</sub> in peanuts by acidic electrolyzed oxidizing water [J]. Food Control, 2012, 27(1): 16-20
- [6] Serna-Galvis E A, Jojoa-Sierra S D, Berrio-Perlaza K E, et al. Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 315: 552-561
- [7] Serna-Galvis E A, Berrio-Perlaza K E, Torres-Palma R A. Electrochemical treatment of penicillin, cephalosporin, and fluoroquinolone antibiotics *via* active chlorine: evaluation of antimicrobial activity, toxicity, matrix, and their correlation with the degradation pathways [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2017, 24(30): 23771
- [8] Barhoumi N, Labiadh L, Oturan M A, et al. Electrochemical

- mineralization of the antibiotic levofloxacin by electro-fenton-pyrite process [J]. *Chemosphere*, 2015, 141: 250-257
- [9] Kim C, Hung Y C, Brackett R E. Efficacy of electrolyzed oxidizing (EO) and chemically modified water on different types of foodborne pathogens [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2000, 61(2): 199-207
- [10] Ding T, Ge Z, Shi J, et al. Impact of slightly acidic electrolyzed water (SAEW) and ultrasound on microbial loads and quality of fresh fruits: food science+ technology, science + technologie alimentaire [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60(2): 1195-1199
- [11] Hao J, Li H, Wan Y, et al. Combined effect of acidic electrolyzed water (ACEW) and alkaline electrolyzed water (alew) on the microbial reduction of fresh-cut cilantro [J]. *Food Control*, 2015, 50: 699-704
- [12] Monnin A, Lee J, Pascall M A. Efficacy of neutral electrolyzed water for sanitization of cutting boards used in the preparation of foods [J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110(4): 541-546
- [13] Lin T, Wang J J, Li J B, et al. Use of acidic electrolyzed water ice for preserving the quality of shrimp [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8695-8702
- [14] Alholy M A, Rasco B A. The Bactericidal activity of acidic electrolyzed oxidizing water against *Escherichia coli* O157:H7, *Salmonella typhimurium*, and *Listeria monocytogenes* on raw fish, chicken and beef surfaces [J]. *Food Control*, 2015, 54: 317-321
- [15] Na Y L, Kim N H, Jang I S, et al. Decontamination efficacy of neutral electrolyzed water to eliminate indigenous flora on a large-scale of cabbage and carrot both in the laboratory and on a real processing line [J]. *Food Research International*, 2014, 64(6): 234-240
- [16] Arya R, Bryant M, Degala H L, et al. Effectiveness of a low-cost household electrolyzed water generator in reducing the populations of *Escherichia coli*, K12 on inoculated beef, chevon, and pork surfaces [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2018: 13636

---

(上接第 83 页)

- [22] Wootton-Beard P C, Moran A, Ryan L. Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after *in vitro* digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin-Ciocalteu methods [J]. *Food Research International*, 2011, 44(1): 217-224
- [23] 马艺超,路飞,马凤鸣,等.体外模拟消化对苦荞面包黄酮及抗氧化的影响[J/OL]. *中国粮油学报*, 1-7 [2019-10-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20190711.1656.002.html>
- MA Yi-chao, LU Fei, MA Feng-ming, et al. Effects of simulated digestion *in vitro* on flavonoids and antioxidant activity of tartary buckwheat bread [J/OL]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 1-7 [2019-10-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20190711.1656.002.html>
- [24] M.-J. Bermúdez-Soto, F.-A. Tomás-Barberán, M.-T. García-Conesa. Stability of polyphenols in chokeberry (*Aronia melanocarpa*) subjected to *in vitro* gastric and pancreatic digestion [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(3): 865-874
- [25] Bouayed J, DeuBer H, Hoffmann L, et al. Bioaccessible and dialysable polyphenols in selected apple varieties following *in vitro* digestion vs. their native patterns [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1466-1472
- [26] He Z, Yuan B, Zeng M, et al. Effect of thermal processing and digestive protease on the antioxidant capacity of fruit juice-milk beverage model systems under simulated gastrointestinal digestion [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2015, 50(10): 2306-2315
- [27] Wang Y, Zhang G, Pan J, et al. Novel insights into the inhibitory mechanism of kaempferol on xanthine oxidase [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(2): 526-534
- [28] 李瑜.益生菌发酵中药产抗氧化美白成分[D].无锡:江南大学,2018
- LI Yu. Antioxidant whitening component produced by probiotic fermentation of traditional Chinese medicine [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018