

# 苹果中有机氯农药残留的超声波去除条件优化

岳田利, 周郑坤, 袁亚宏, 高振鹏, 张晓荣

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 杨凌 712100)

**摘要:** 中国是世界苹果第一生产大国, 但中国苹果出口仅占世界贸易量的不足 10%, 其主要制约因素是安全性, 其中农药残留是主要原因之一。论文采用响应曲面法对超声波去除苹果中有机氯农药残留的工艺条件(功率、时间、温度)及其交互作用进行了优化, 并就超声波处理对苹果主要品质指标的影响进行了分析。结果表明: 超声波去除苹果中有机氯农药残留的适宜工艺参数为: 超声波功率为 609.16 W, 时间为 70.46 min, 温度为 15.45℃, 去除率可达到 64.32%; 超声波处理对苹果的硬度没有显著性影响; 对苹果的总糖、总酸具有一定的显著性影响, 但没有超出国家标准及主要出口国苹果标准的要求。超声波处理简单快速, 能有效去除苹果中有机氯农药的残留, 极大提高苹果的安全性, 很容易和现有鲜果清洗、分级、打蜡生产线耦合链接, 其产业化应用前景极为广阔。

**关键词:** 超声波, 农药, 水果, 苹果, 响应曲面法, 有机氯农药残留

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.12.056

中图分类号: S122, S481<sup>+</sup>.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-12-0324-07

岳田利, 周郑坤, 袁亚宏, 等. 苹果中有机氯农药残留的超声波去除条件优化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(12): 324—330.

Yue Tianli, Zhou Zhengkun, Yuan Yahong, et al. Optimization of conditions for organochlorine pesticide residues removal in apples using ultrasonic[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(12): 324—330. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

苹果是中国的第一大水果, 面积和产量均居世界首位<sup>[1]</sup>。苹果成为中国入世后最具有国际竞争力的农产品之一。目前, 国际上对苹果中农药残留检测种类越来越多、检测限量越来越严, 已成为非关税贸易壁垒的重要手段。苹果中农药残留已纳入美国、日本及欧共体各国的食品安全监测计划, 年年进行例行监测<sup>[2]</sup>。中国是世界苹果生产第一大国, 但不是苹果强国, 以其主要原因是苹果的质量安全性严重制约了苹果的出口, 其中农药残留超标是主要原因之一, 为了确保苹果生产的质量安全, 提高苹果在国际市场的竞争力, 加强对苹果中农药残留检测分析、农药残留标准及农药残留控制技术的研究显得尤为重要<sup>[3]</sup>。

目前国内外对农残的去除方法很多, 常用的有生物、物理和化学降解去除法, 这些方法对农残都有不同程度的降解去除, 但主要集中在对土壤和环境中农药残留的降解去除<sup>[4-5]</sup>。而寻求一种能直接有效安全的去除苹果中有机氯农药残留, 又不会对苹果的安全性造成影响、且对苹果本身品质影响很小的去除方法是当前鲜果产业

亟需。

国内外应用超声波技术去除有机物都有大量的报道, 并且认为超声波去除有机物主要依靠其机械效应、热效应和自由基效应等<sup>[6-8]</sup>。主要原理是超声波的空化作用, 即在超声波负压相作用下, 液相分子的吸引力被打破, 形成空化泡, 在随后声波正压相的作用下空化泡迅速崩溃。整个过程发生在  $10^{-9} \sim 10^{-6}$  s 时间内, 气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸汽相绝热加热, 产生温度达 4 200 K、压力达 100 MPa 的瞬时高温高压, 在空化泡和本体溶液交界面处温度也高达 2 000 K, 同时产生速度约为 110 m/s 具有强烈冲击力的微射流。这些极端条件足以使有机物发生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或自由基反应<sup>[9]</sup>。本文旨在建立一种安全有效的超声波去除苹果鲜果中的有机氯农药残留的技术方法, 优化其处理参数, 达到有效安全去除苹果中的有机氯残留, 并对苹果鲜果品质影响最小。

## 1 材料和方法

### 1.1 主要材料与仪器

苹果: 红富士, 购自陕西省白水縣, 在温度为-1~0℃, 湿度为 90%的条件下贮藏 90 d。

农药: 三唑酮(15%三唑酮可湿性粉剂, 四川国光农化有限公司)、百菌清(75%可湿性粉剂, 先正达作物保护有限公司)、异菌脲(50%可湿性粉剂, 江苏苏华集团新沂农化有限公司)。

农药标准品: 百菌清、三唑酮、异菌脲, 浓度均为 100 mg/L, 购自中国标准物质中心。

收稿日期: 2008-11-25 修订日期: 2009-09-25

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAK02A18, 2006BAK02A24, 2006BAK02A05); 农业部跨越计划(2005-4); 教育部新世纪优秀人才支持计划(2005); 陕西省重大科技专项(2006KZ09-G1)

作者简介: 岳田利(1966—), 男, 陕西宝鸡人, 教授, 博士生导师, 中国农业工程学会高级会员(B041200023s), 主要从事食品生物工程与食品安全控制研究。杨凌 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 712100。

Email: yuetl@nwsuaf.edu.cn

农残级乙腈；色谱级正己烷；重蒸丙酮；NaCl：分析纯，140℃烘烤 4 h；

固相萃取柱：弗罗里砂柱（Florisil），容积 6 mL，填充物 1 000 mg（美国安捷伦技术有限公司）。

超声波处理机：KQ—700GVDV 型三频恒温数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；GC-2010 型气相色谱仪（日本岛津）；国华 HH-6 数显恒温水浴锅；物性分析仪：TA.XT plus/50（英国 Stable Micro Systems 公司）。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 样品的制备

将完整的富士苹果放入百菌清 500 mg/L，三唑酮 100 mg/L，异菌脲 500 mg/L 的混合农药浸液中浸泡 10 min，阴暗处放置 24 h 备用。

### 1.2.2 有机氯农药检测方法

#### 1) 有机氯农药的测定方法

有机氯农药的测定（参考 NY/T 761.2-2004<sup>[10]</sup>）：准确称取超声波处理后的苹果浆 25.0 g（精确至 0.01 g）于 250 mL 具塞三角瓶中，加入乙腈 50 mL，高速匀浆提取后过滤到装有 7~8 g NaCl 的 100 mL 具量筒中，剧烈振摇 1 min，静止 10 min，使乙腈相和水相分层。吸取 10 mL 上清液 70℃ 下浓缩至近干，加 5 mL 正己烷溶解残留物，在涡旋混合器上混匀后待层析净化。

将弗罗里砂柱依次用 5 mL 丙酮+正己烷（10+90）、5 mL 正己烷预淋条件化，弃去预淋洗液，立即倒入待净化的样品溶液并收集洗脱液，用 5 mL 丙酮+正己烷（10+90）淋洗两次并淋洗弗罗里砂柱。最后将洗脱液在水浴温度 50℃ 条件下蒸发至近干，用正己烷准确定容至 5 mL，待气相色谱分析测定。

#### 2) 气相色谱测定条件

聚甲基硅氧烷（DB-5）色谱柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；进样口温度 200℃；ECD 检测器 320℃，柱温 150℃（保持 2 min），以 6℃/min 的速度升至 270℃（保持 8 min）；载气（N<sub>2</sub>）流速 1.2 mL/min；进样方式为分流进样，分流比 1+10。进样量 1.0 μL。

#### 3) 残留率的计算

残留率%=超声波处理后的农药残留含量/对照苹果中的农药残留含量×100%

### 1.2.3 响应曲面法试验设计

通过单因素试验，确定出超声波功率、时间、温度和频率的最佳条件，由于频率变化梯度的不均等性，选择最优频率 28 kHz，利用超声波功率、时间和温度优化对有机氯农药残留去除率的工艺条件。现采用统计软件 SAS9.1 建立 3 因素 3 水平的 Box-Behnken 模型进行试验<sup>[11-12]</sup>，变量编码根据下述方程进行

$$xi=(Xi-Xi_0)/\Delta Xi$$

式中：xi——自变量代码值；Xi——自变量真实值；Xi<sub>0</sub>——自变量在试验中心点的真实值；ΔXi——自变量的变化步长。在预试验的基础上确定因素和水平，自变量 X<sub>1</sub>（功率，W），X<sub>2</sub>（时间，min），X<sub>3</sub>（温度，℃）3 个自变量因素编码及水平见表 1。

表 1 试验自变量因素编码及水平

Table 1 Code and level of independent variables

因素	代码		编码水平		
	未编码	编码	- 1	0	1
功率/W	X <sub>1</sub>	x <sub>1</sub>	490	560	630
时间/min	X <sub>2</sub>	x <sub>2</sub>	30	45	60
温度/℃	X <sub>3</sub>	x <sub>3</sub>	14	22	30

注：对真实值的特征编码如下：x<sub>1</sub>=(X<sub>1</sub>-560)/70；x<sub>2</sub>=(X<sub>2</sub>-45)/15；x<sub>3</sub>=(X<sub>3</sub>-22)/8。

利用模糊聚类分析中的夹角余弦法<sup>[13-14]</sup>对百菌清、三唑酮和异菌脲 3 种有机氯农药残留超声波去除率的单因素进行相似度分析，其计算公式为

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i)^2}} \quad (1)$$

式中：S——不同处理之间的相似度；x<sub>i</sub>——某个样品对应的去除率；y<sub>i</sub>——第 n 批样品（n≥10）对应的去除率。夹角余弦值越接近 1 说明两个向量越相似。

利用公式（1）对 3 种有机氯农药残留的去除率进行相互之间的相似度分析，得出相似矩阵为 M，由于 M 是对称矩阵，这里仅写出 M 的下三角部分，

$$M = \begin{Bmatrix} 1 & & \\ 0.97276 & 1 & \\ 0.98612 & 0.98470 & 1 \end{Bmatrix}$$

由矩阵 M 可以看出 3 种农药的去除规律有很高的相似度，因此以有机氯农药残留的平均去除率为响应值 Y，可拟合二阶多项式方程为

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

因为取超声波功率、时间和温度 3 个变量进行优化，则公式（2）中的 n 取值为 3，可以得到公式（3）如下

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad (3)$$

式中：Y——预测值；β<sub>0</sub>——常数项；β<sub>1</sub>、β<sub>2</sub>、β<sub>3</sub>——线性系数项；β<sub>12</sub>、β<sub>13</sub>、β<sub>23</sub>——交互项系数；β<sub>11</sub>、β<sub>22</sub>、β<sub>33</sub>——二次项系数。

### 1.2.4 苹果主要品质的测定

苹果的硬度、总糖和总酸是评价苹果的重要指标<sup>[15]</sup>。

1) 硬度：用物性测定仪对苹果去皮后在果实赤道处取对应的点进行硬度的测定；

2) 总糖：参考 SB/T 10203-1994<sup>[16]</sup>，直接滴定法；

3) 总酸：参考 GB/T 12456-1990<sup>[17]</sup>，指示剂法。

## 2 结果与分析

### 2.1 检测方法可靠性分析

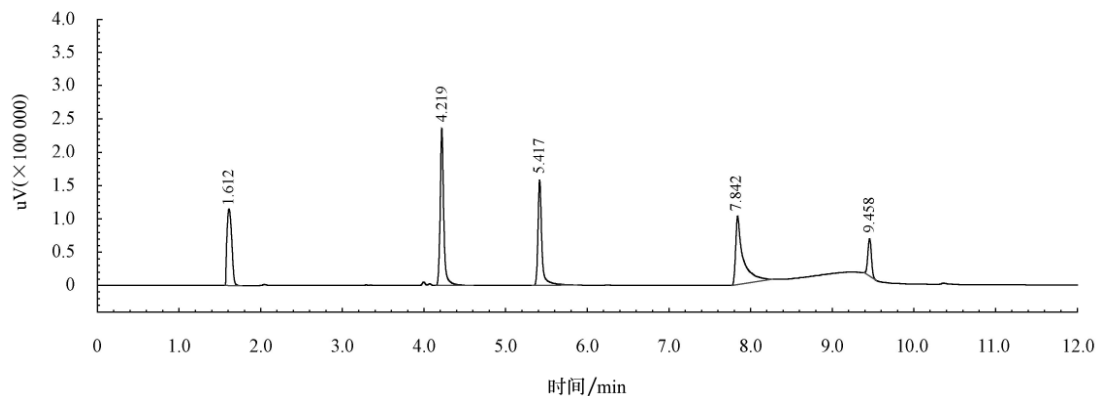
#### 2.1.1 图谱分析

按前述中的气相色谱分析条件测定，3 种有机氯农药混合标样、空白苹果和苹果处理样色谱图分别见图 1~3。

由图 1 可以看出，3 种有机氯农药在给定的检测条件

下, 分离效果较好, 峰形标准, 基线稳定, 说明仪器条件合适; 图 1、2 的对比可以看出苹果样品被有机氯农药处理后的色谱图峰形标准, 和标准溶液对照, 重现性很

好, 说明试验所采用的仪器条件合适, 能准确定性、定量测定, 检测方法可行。



注: 保留时间 (min): 百菌清4.219, 三唑酮5.417, 异菌脲7.842、9.458

图 1 3种有机氯农药标准溶液色谱图 (4 mg/L)

Fig.1 Chromatogram of three kinds of organochlorine pesticides standard solution (4 mg/L)

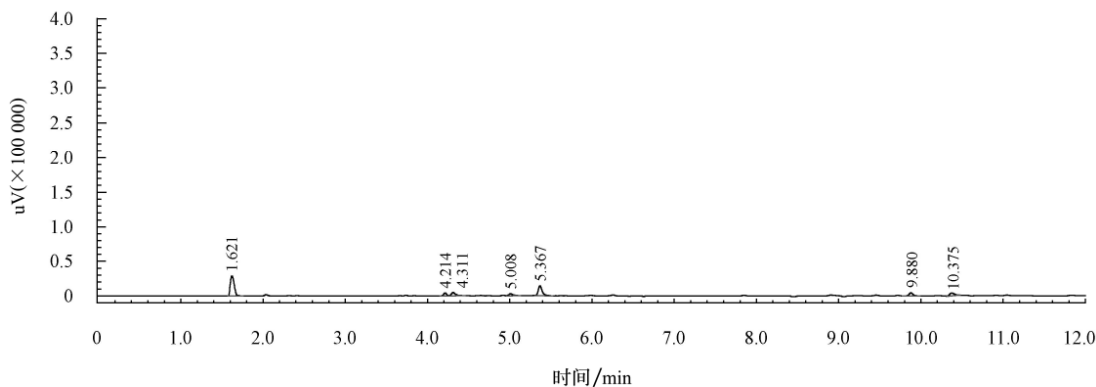
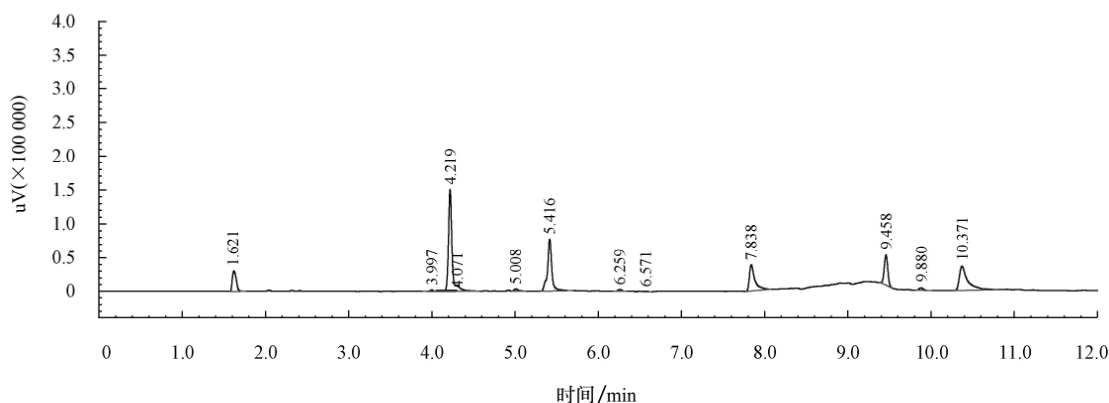


图 2 空白苹果样品色谱图

Fig.2 Chromatogram of apple without addition organochlorine pesticides



注: 保留时间 (min): 百菌清4.219, 三唑酮5.416, 异菌脲7.838、9.458

图 3 苹果中 3 种有机氯农药残留色谱图

Fig.3 Chromatogram of three kinds of organochlorine pesticide residues in apples

### 2.1.2 最小检出限的确定

根据称样量 25 g、定容体积 5 mL 和进样体积 1  $\mu$ L, 以 3 倍基线噪声时的色谱峰高作为农药检出的衡量标准, 确定方法对有机氯农药的最小检出限范围是 0.020~0.045 mg/L, 满足试验检测要求, 3 种有机氯农药的最小

检出限见表 2。

### 2.1.3 回收率和精密度试验

在苹果浆中分别添加 4 mg/L 有机氯农药标准品, 做 3 个平行样, 按前述有机氯农药检测方法进行处理和测定, 重复测定 3 次, 计算回收率和变异系数。由表 2 结

果可以看出：3 种有机氯农药的平均回收率为 88.21%~110.82%；变异系数<11%，符合农业行业标准回收率在 70%~120%之间，变异系数小于 20%的要求<sup>[10]</sup>，方法的准确度和精密度能达到农药残留分析要求，检测方法准确可靠。

表 2 3 种有机氯农药的检出限、加标回收率与变异系数

Table 2 Limit of detection, recovery rates and coefficient of variation of three kinds of organochlorine pesticides

农药名称	回收率/%	标准偏差	变异系数/%	最小检出限/(mg·L <sup>-1</sup> )
百菌清	92.27	0.047	5.09	0.0009
三唑酮	88.21	0.0965	10.94	0.0020
异菌脲	110.82	0.0354	3.19	0.0100

注：n=3。

2.2 超声波去除条件的响应曲面分析与优化

2.2.1 超声波去除试验分析和回归方程的建立

设计并优化出来的 17 组试验安排以及试验结果见表 3。

表 3 试验设计与结果

Table 3 Design and results of experiment

试验 编号	自变量			去除率响应值Y	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	试验值/%	预测值/%
1	-1	-1	0	42.71	43.40
2	1	-1	0	50.58	47.33
3	-1	1	0	34.41	37.66
4	1	1	0	58.63	57.94
5	-1	0	-1	36.46	35.34
6	1	0	-1	53.16	55.97
7	-1	0	1	40.80	37.99
8	1	0	1	40.46	41.58
9	0	-1	-1	52.28	52.71
10	0	1	-1	60.91	58.78
11	0	-1	1	48.35	50.48
12	0	1	1	49.71	48.28
13	0	0	0	65.12	59.96
14	0	0	0	57.15	59.96
15	0	0	0	61.34	59.96
16	0	0	0	58.52	59.96
17	0	0	0	57.67	59.96

对表 3 试验数据进行回归分析，影响有机氯农药残留超声波去除效果的 3 个因素与响应值的关系可用下列函数表示：

$$Y=59.96+6.05625x_1+1.2175x_2-2.93625x_3+4.0875x_1x_2-4.26x_1x_3-1.8175x_2x_3-11.735x_1^2-1.6425x_2^2-5.505x_3^2$$

试验结果借助 SAS9.1 分析软件计算出上述方程各项系数并进行方差分析，结果见表 4 和表 5。

表 4 回归模型方差分析

Table 4 Variance analysis of regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F值	p值
模型	9	1293.636587	143.74	10.76	0.0025
残差	7	93.509225	13.358461		
总和	16	1387.145812			
		R <sup>2</sup> =0.9326	R <sup>2</sup> <sub>Adj</sub> =0.8459		

表 5 回归方程回归系数的估计值

Table 5 Estimation values of regression coefficient

参数	自由度	参数估计	标准误差	T值	大于 t 的概率
截距	1	59.96	1.634531	36.68	<0.0001
X <sub>1</sub>	1	6.05625	1.292210	4.69	0.0022
X <sub>2</sub>	1	1.2175	1.292210	0.94	0.3775
X <sub>3</sub>	1	-2.93625	1.292210	-2.27	0.0573
X <sub>1</sub> X <sub>1</sub>	1	-11.735	1.781189	-6.59	0.0003
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	1	4.0875	1.827461	2.24	0.0604
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	1	-4.26	1.827461	-2.33	0.0525
X <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	1	-1.6425	1.781189	-0.82	0.3871
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	1	-1.8175	1.827461	-0.99	0.3531
X <sub>3</sub> X <sub>3</sub>	1	-5.505	1.781189	-3.09	0.0176

对该模型进行方差分析，结果见表 4，模型系数显著性检验见表 5。由表 4 方差分析可以看出：模型 p=0.0025，表明该模型极显著，预测值与试验值之间有良好的相关性（R<sup>2</sup>=0.9326），说明采用响应曲面法进行有机氯农药残留的超声波去除试验设计所得回归方程（模型）是有效的。由表 5 模型系数的显著性检验可知，模型中一次项 x<sub>1</sub>（p=0.0022）及二次项 x<sub>1</sub><sup>2</sup>（p=0.0003）、x<sub>3</sub><sup>2</sup>（p=0.0176）均达到极显著和显著的水平。由分析可知，超声波去除有机氯农药残留时功率是影响去除效果的显著因子，而时间和温度的影响不显著。

2.2.2 响应曲面和等高线分析

固定 1 个因素水平，考察其余 2 个因素对有机氯农药残留去除率的影响。

1）超声波功率和时间对有机氯农药残留去除率的影响

$$Y=59.96+6.05625x_1+1.2175x_2+4.0875x_1x_2-11.735x_1^2-1.2175x_2^2$$

图 4 可知，固定温度为 20℃时，响应值 Y 的最大值为 57.7284%。等高曲线沿 x<sub>1</sub>（功率）方向变化较快，呈抛物线形式变化，而沿 x<sub>2</sub>（时间）方向变化较慢，在试验水平下，超声波功率对响应值的影响要比时间显著。

2）超声波功率和温度对有机氯农药残留去除率的影响

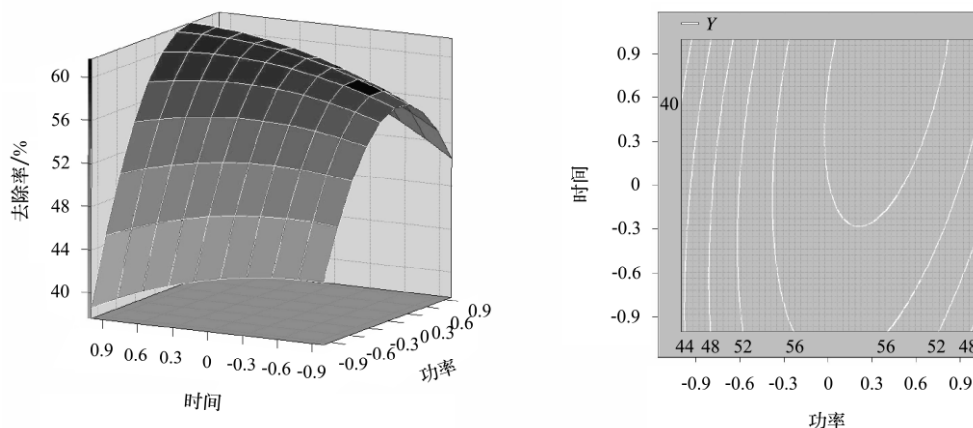
$$Y=59.96+6.05625x_1-2.93625x_3-4.26x_1x_3-11.735x_1^2-5.505x_3^2$$

图 5 可知，固定时间为 45 min 时，响应值 Y 的最大值为 57.1669%。在试验水平下，超声波功率对响应值的影响要比温度显著。

3）超声波时间和温度对有机氯农药残留去除率的影响

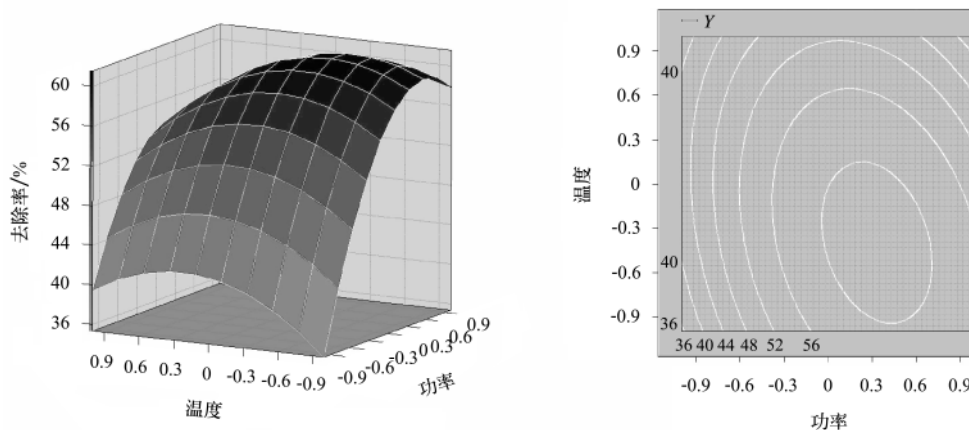
$$Y=59.96+1.2175x_2-2.93625x_3-1.8175x_2x_3-1.2175x_2^2-5.505x_3^2$$

图 6 可知，固定功率为 560 W 时，响应值 Y 的最大值为 58.9093%。在试验水平下，超声波温度对响应值的影响要比时间显著。



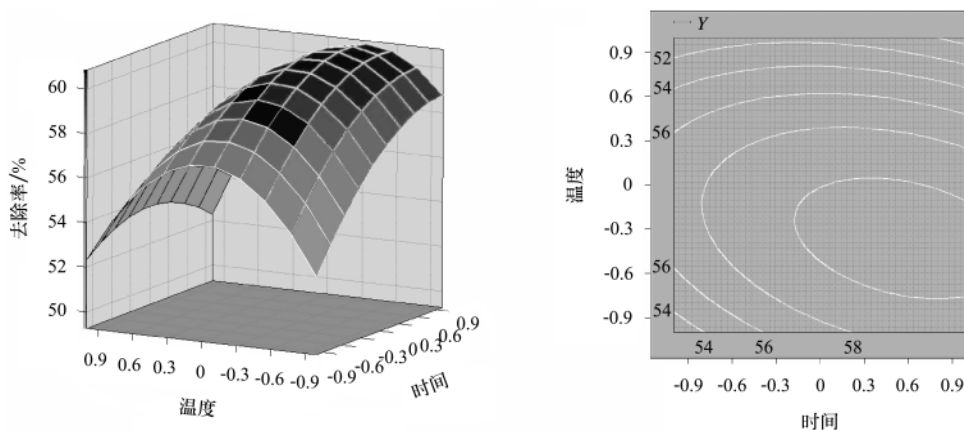
注：固定温度为 20℃

图 4 超声波功率和时间对去除率的影响  
Fig.4 Effect of power and time on removal rate



注：固定时间为 45 min

图 5 超声波功率和温度对去除率的影响  
Fig.5 Effect of power and temperature on removal rate



注：固定功率为 560 W

图 6 超声波时间和温度对去除率的影响  
Fig.6 Effect of time and temperature on removal rate

### 2.2.3 最佳工艺参数优化

利用 SAS 软件进行优化后得到的最优工艺条件为：超声波去除有机氯农药残留的最优功率为 609.16 W，时间为 70.46 min，温度为 15.45℃，在此条件下，超声波去除有机氯农药残留的去除率理论值可达到 64.32%。通过

对优化出的条件进行验证试验，有机氯类农药的去除率达 59.24%。

### 2.3 超声波处理对苹果主要品质的影响

按照前面所设计的 17 组试验，对影响苹果品质的硬度、总糖和总酸进行方差分析和多重比较，结果见表 6。

表 6 超声波处理对苹果主要品质的影响  
Table 6 Effect of ultrasonic on main quality of apple

试验 编号	自变量			苹果主要品质指标		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	硬度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	总糖/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	总酸/ %
对照	—	—	—	5 231.7A	12.4065AB	0.1907AB
1	-1	-1	0	4 882.4A	12.2982B	0.1865B
2	1	-1	0	4 653.7A	12.4449AB	0.1950A
3	-1	1	0	5 090.8A	12.4644A	0.1897AB
4	1	1	0	4 703.9A	12.4126AB	0.1886B
5	-1	0	-1	4 665.8A	12.3044B	0.1865B
6	1	0	-1	4 991.5A	12.3424AB	0.1950A
7	-1	0	1	4 671.2A	12.2981B	0.1865B
8	1	0	1	5 155.5A	12.3044B	0.1897AB
9	0	-1	-1	4 862.1A	12.3552AB	0.1950A
10	0	1	-1	4 895.5A	12.4258AB	0.1897AB
11	0	-1	1	4 931.6A	12.3045B	0.1865B
12	0	1	1	4 681.6A	12.2984B	0.1876B
13	0	0	0	5 094.7A	12.4069AB	0.1918AB
14	0	0	0	5 005.4A	12.3998AB	0.1907AB
15	0	0	0	4 920.8A	12.4062AB	0.1897AB
16	0	0	0	5 021.9A	12.3871AB	0.1907AB
17	0	0	0	5 231.7A	12.4065AB	0.1907AB

注：结果为平均值，大写字母表示1%下的显著性差异检验，相同字母表示差异不显著，不同字母表示有差异，字母间隔越大，表示差异越大。

由表 6 分析可以看出，在对 17 组试验和对照进行分析后，超声波处理前后苹果的硬度没有显著性的差异；超声波处理前后苹果的总糖存在显著性差异，总糖的含量在时间固定的情况下随着功率的升高略有升高，在功率固定的情况下随着时间的延长略有升高，而总糖的含量随着温度的升高先升高后又降低；超声波处理前后苹果的总酸也存在着显著性差异，总酸的含量在功率固定的情况下随着时间的减少和温度的降低而升高，在时间固定的情况下随着功率的升高和温度的降低而升高，而在温度固定的情况下随着功率的升高和时间的减少而升高。欧洲联盟、联合国欧洲经济委员会、经济合作与发展组织和美国的苹果产品标准均以苹果分等分级为立足点，只涉及感官指标，并不包括理化指标<sup>[18-22]</sup>。而根据中国现行的《鲜苹果》(GB/T 10651-2008)、《绿色食品 苹果》(NY/T 268-1995)和《无公害食品 苹果》(NY 5011-2001)中所涉及到的理化指标<sup>[23-25]</sup>，超声波处理后苹果的总酸百分比并没有超过中国苹果标准 $\leq 0.4\%$ 的限制，所以最佳超声波处理条件对苹果总糖、总酸的影响没有超出国家标准及主要出口国的标准，通过超声波处理极大提高了苹果的安全性。

### 3 结 论

1) 利用响应曲面及其等高线对影响超声波去除苹果中有机氯农药残留的关键因子及相互作用分析表明，超声波处理条件对去除率影响由大到小为：功率>温度>时间，适宜工艺条件为：超声波功率为 609.16 W，时间为 70.46 min，温度为 15.45℃，在此条件下，超声波处理

对苹果中有机氯农药残留的去除率可达 64.32%。通过对优化出的条件进行验证试验，有机氯类农药的去除率达 59.24%。

2) 超声波处理能有效去除苹果中有机氯农药的残留，极大提高了苹果的安全性，同时对苹果的总糖、总酸具有一定的影响，但没有超出国家标准及主要出口国苹果标准的要求。

3) 超声波处理简单快速，很容易和现有鲜果清洗、分级、打蜡生产线耦合链接，其产业化应用前景极为广阔。

### 【参 考 文 献】

- [1] 陈芳, 曾令琴, 葛毅强, 等. 浓缩苹果汁中农药残留去除方法的研究现状及展望[J]. 食品与发酵工程, 2005, 31(9): 66—69.  
Chen Fang, Zeng Lingqin, Ge Yiqiang, et al. Review on methods to reduce the residue of pesticides in concentrated apple juice[J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(9): 66—69. (in Chinese with English abstract)
- [2] 杨克钦, 俞宏, 张劲强, 等. 苹果农药残留限量国家标准和国家标准的比较[J]. 中国果菜, 2001, (9): 9—10.  
Yang Keqin, Yu Hong, Zhang Jingqing, et al. Compare national standards with international standards of apple pesticide residue limits[J]. China Fruit and Vegetable, 2001, (9): 9—10. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李海飞, 赵政阳, 梁俊, 等. 苹果农药残留研究进展[J]. 果树学报, 2005, 22(4): 381—386.  
Li Haifei, Zhao Zhengyang, Liang Jun, et al. Advances in research on pesticide residues in apples[J]. Journal of Fruit Science, 2005, 22(4): 381—386. (in Chinese with English abstract)
- [4] 刘建亲, 花日茂. 微生物降解农药的研究进展[J]. 安徽农药科学, 2008, 36(24): 10663—10664.  
Liu Jianqin, Hua Rimao. Research progress of pesticides degradation by microorganisms[J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2008, 36(24): 10663—10664. (in Chinese with English abstract)
- [5] 杨柳, 王贵禧, 樊金拴, 等. 农产品农药残留的标准、检测和降解技术的研究进展[J]. 中国农学通报, 2005, 21(12): 108—116.  
Yang Liu, Wang Guixi, Fan Jinshuan, et al. Advances in research on the standards, techniques of determination and degradation of pesticide residues in farm products[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2005, 21(12): 108—116. (in Chinese with English abstract)
- [6] Dietrich Knorr, Marco Zenker, Volker Heinz. Applications and potential of ultrasonics in food processing[J]. Trends in Food Science & Technology, 2004, 15(5): 261—266.
- [7] 曹世晖, 戴友芝. 超声波技术降解水中氯代有机物的研究进展[J]. 化工环保, 2006, 26(6): 475—479.  
Cao Shihui, Dai Youzhi. Progresses in research of ultrasound technology for degradation of chloro-organics in water[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2006, 26(6): 475—479. (in Chinese with English abstract)
- [8] Schramm J D, Hua I. Ultrasonic irradiation of dichlorvos: decomposition mechanism[J]. Water Research, 2001, 35(3): 665—674.
- [9] 杨玉玲. 超声波技术在农药残留研究中的应用[J]. 农药研

- 究与应用, 2007, 11(2): 10—14.
- Yang Yuling. Application of ultrasonic wave technology to pesticide residue research[J]. *Agrochemicals Research & Application*, 2007, 11(2): 10—14. (in Chinese with English abstract)
- [10] NY/T 761.2-2004, 中华人民共和国行业标准蔬菜和水果中有机氯和拟除虫菊酯农药多残留检测方法[S].
- [11] 徐怀德, 闫宁环, 陈伟, 等. 黑莓原花青素超声波辅助提取优化及抗氧化性研究[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(2): 264—269.
- Xu Huaide, Yan Ninghuan, Chen Wei, et al. Ultrasonic assisted extraction technology and its antioxidative activity of blackberry anthocyanin[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(2): 264—269. (in Chinese with English abstract)
- [12] Tao Yugui, Wang Yaoming, Yan Shilei. Optimization of omethoate degradation conditions and a kinetics model[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, 62(3): 239—243.
- [13] 刘贵龙, 宋柔, 王慧玲. 模糊聚类分析在文本分类中的应用[J]. *计算机工程与应用*, 2003, (9): 110—111.
- Liu Guilong, Song Rou, Wang Huiling. The application of fuzzy cluster analysis to text partition[J]. *Computer Engineering and Applications*, 2003, (9): 110—111. (in Chinese with English abstract)
- [14] 许海洋, 汪国安, 王万森. 模糊聚类分析在数据挖掘中的应用研究[J]. *计算机工程与应用*, 2005, (17): 177—179.
- Xu Haiyang, Wang Guoan, Wang Wansen. A study of fuzzy clustering analysis in data mining[J]. *Computer Engineering and Applications*, 2005, (17): 177—179. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈莉, 屠康, 王海, 等. 采用响应曲面法对采后红富士苹果热处理条件的优化[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(2): 159—163.
- Chen Li, Tu Kang, Wang Hai, et al. Optimization of the conditions for hot-air treatment of postharvest Red Fuji apples using response surface method[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(2): 159—163. (in Chinese with English abstract)
- [16] SB/T 10203-1994, 中华人民共和国行业标准果汁通用试验[S].
- [17] GB/T12456-1990, 食品中总酸的测定方法[S].
- [18] 聂继云, 丛佩华, 李建国. 苹果出口标准先行[J]. *北京农业*, 2003, (11): 19—20.
- Nie jiyun, Cong peihua, Li Jianguo. Standards first for apple export[J]. *Beijing agriculture*, 2003, (11): 19—20. (in Chinese with English abstract).
- [19] United States Standards for Grades of Apples[S]. United States Department of Agriculture. Effective March 25, 1976 (Reprinted - January 1997).
- [20] United States Standards for Grades of Apples for Processing[S]. United States Department of Agriculture. Effective June 1, 1961 (Reprinted - January 1997).
- [21] Export Apples and Pears[S]. Agricultural Marketing Service, USDA.
- [22] United States Standards for Grades of Frozen Apples[S]. United States Department of Agriculture. Effective date May 17, 1954.
- [23] GB/T 10651-2008, 鲜苹果[S].
- [24] NY/T 268-1995, 绿色食品 苹果[S].
- [25] NY 5011-2001, 无公害食品 苹果[S].

## Optimization of conditions for organochlorine pesticide residues removal in apples using ultrasonic

Yue Tianli, Zhou Zhengkun, Yuan Yahong, Gao Zhenpeng, Zhang Xiaorong

(College of Food Science and Engineering, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** China is the largest country in apple-producing in the world, but its apple export just accounts for less than 10% of world trade market. One of the main constraints is the pesticide residues in apples. The ultrasonic removal of organochlorine pesticide residues in apples was studied, and the response surface method was applied to analyze the influence of ultrasonic power, degradation time and degradation temperature on the removal rate. The influence of main quality indexes in apples caused by ultrasonic wave was also studied. The results indicated that: (1) The optimum removal conditions of organochlorine pesticide residues in apples were as follows: the ultrasonic power 609.16 W, the removal time 70.46 min, the removal temperature 15.45°C, and under this condition, the removal rate of organochlorine pesticide residues in theory could reached to 64.32%; (2) The rigidity of apples was not significant between the 17 groups of sonication samples and CK; whereas, the total sugar, total acid had a significant impact, but did not exceed national standards and apple quality standards of major exporter. Ultrasonic is an easy and quick handling technology, and can remove organochlorine pesticide residues effectively, enhance the safety of apple greatly. It is easy and available to couple with the cleaning, grading and waxing of fresh apple at present, and its industrialization has very broad prospects.

**Key words:** ultrasonics, pesticides, fruits, apple, response surface methodology (RSM), organochlorine pesticide residues