

活性炭对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药 吸附性能的研究

田洪磊, 詹 萍, 李开雄
(石河子大学食品学院, 新疆 石河子 832000)

摘 要: 本实验采用超声波提取、气相色谱检测的方法, 研究了活性炭对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药吸附的工艺参数, 结果表明: 活性炭添加量 15%, 吸附时间 1min, 硅藻土的添加量为 6.3% 时, 对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药吸附效果最佳。

关键词: 浓缩苹果汁; 甲胺磷残留; 活性炭

Study on Adsorption Capability of Methamidophos from Concentrated Apple Juice on Activated Carbon

TIAN Hong-lei, ZHAN Ping, LI Kai-xiong
(College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: The adsorption capability of methamidophos from concentrated apple juice on activated carbon were studied in the paper by wave extraction and gas-chromatography technology, the optimum technological conditions of degradation were obtained: the concentration of activated carbon 15%, the processing time 1min, the concentration of diatomite 6.3%.

Key words concentrated apple juice; methamidophos; activated carbon

中图分类号: TS255.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0056-04

我国浓缩苹果汁的生产始于 20 世纪 80 年代末, 90 年代后期得到迅速发展。生产的浓缩苹果汁大部分出口, 目前我国浓缩苹果汁生产存在严重的农药残留超标问题, 主要原因在于生产浓缩果汁的原料往往是生长和收获期间的残次落果, 是从分散的果农手中收集起来的, 因而对果园中使用农药的种类及农药的使用剂量和

使用次数无法做到有效的管理和控制, 这一问题已成为目前制约我国浓缩果汁产业发展的主要问题。甲胺磷农药是目前我国果园管理领域使用量最大的一种内吸性杀虫剂, 其在使用后浸入果实内部, 因此在浓缩果汁生产中单靠果实表皮处理的方法是不能解决问题的。本实验研究了活性炭和硅藻土对苹果汁中甲胺磷农药的吸附

收稿日期: 2006-05-04

基金项目: 国家科技攻关计划项目(2001BA804A28)

作者简介: 田洪磊(1979-), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为食品科学。

- [7] WANG J J, SCOTT A D. Determination of exchangeable potassium in soil using ion-selective electrodes in soil suspensions[J]. Euro J Soil Sci, 2001, 52: 143-150.
- [8] SANTOS M V, MA Y, BARBANO D M. Effect of somatic cell count on proteolysis and lipolysis in pasteurized fluid milk during shelf-life storage[J]. J Dairy Sci, 2003, 86: 2491-2503.
- [9] ALBENZIO M, CAROPRESE M, SANTILLO A, et al. Effects of somatic cell count and stage of lactation on the plasmin activity and cheese-making properties of ewe milk[J]. J Dairy Sci, 2004, 87: 533-542.
- [10] WALSTRA P, JENNESSE R. Dairy chemistry and physics[M]. New

York: John Wiley, 1984: 245-247.

- [11] 骆承庠. 乳与乳制品工艺学[M]. 2版. 北京: 中国农业出版社, 2001: 161.
- [12] 储明星, 石万海, 邝霞, 等. 浅谈奶牛乳房炎[J]. 中国奶牛, 2001(3): 39-40.
- [13] 郝建国, 梁淑萍. 日本学者对体细胞数与乳房炎关系的论述[J]. 中国奶牛, 2000(1): 52-54.
- [14] HARMON R J. Physiology of mastitis and factors affecting somatic cell counts[J]. J Dairy Sci, 1994, 77: 2103-2112.
- [15] 郭秀兰, 王康宁. 乳中体细胞数在牛奶生产中的监控作用[J]. 中国饲料, 2003(2): 33-34.

特性, 以及活性炭对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药吸附的工艺参数, 旨在寻找一种除去浓缩苹果汁中农药残留的有效方法^[1-2]。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器及试剂

浓缩苹果汁 陕西海升果业公司。

ZD-2型超声波清洗器 上海第三分析仪器厂; 78-1型旋转蒸发器 上海玻璃仪器厂; 气相色谱仪 GC-17A (附火焰光度检测器, 磷滤片) 日本岛津公司。

甲胺磷标准品 陕西省药品检验所; 乙酸乙酯、无水硫酸钠、活性炭 均为分析纯。

1.2 浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量的检测方法^[5]

1.2.1 处理方法^[3-4, 6]

称取浓缩苹果汁 10g, 加入无水硫酸钠 50g, 搅拌均匀成分散状, 然后分三次用乙酸乙酯对样品进行提取, 三次提取乙酸乙酯的用量为: 50、40、30ml, 提取时用超声波各提取 10min, 提取后的提取液通过无水硫酸钠柱收集于心型瓶中, 最后用少量乙酸乙酯淋洗无水硫酸钠柱, 淋洗液与提取液合并, 浓缩提取液到 2ml 左右时, 结束浓缩, 移出浓缩液, 用乙酸乙酯定容到 10ml, 待测。

1.2.2 色谱柱分离甲胺磷

色谱柱: SPB-608(30m × 0.32mm × 0.10μm); 进样口温度: 210℃; 检测器: 280℃; 柱升温程序: 初始 80℃保持 1min, 20℃/min 升至 170℃保持 2min, 5℃/min 升至 250℃; 载气: 高纯 N₂(>99.99%); 进样方式: 不分流 1μl 进样。

2 结果与分析

2.1 活性炭用量对吸附效果的影响

取等量浓缩苹果汁(糖度均为 50°Brix), 分别添加 5%、10%、15%、20%、25% 的活性炭(质量比), 在 70℃下搅拌吸附 10min, 过滤, 过滤时分别加入 3% 的硅藻土助滤, 测定吸附后浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量, 结果见图 1。

图 1 说明, 随着活性炭添加量的增大, 吸附后果汁中的残留量随之减少, 减少幅度随着活性炭添加量的增加逐渐降低, 当活性炭添加量达到 15% 时, 随着活性炭添加量的进一步上升, 甲胺磷农药残留量趋于稳定。

2.2 活性炭吸附时间对吸附效果的影响

取等量浓缩苹果汁, 添加 15% 活性炭, 在 70℃下分别搅拌吸附 1、5、10、15、20、25min, 然后在加入 3% 硅藻土过滤, 测定吸附后浓缩苹果汁中甲胺磷

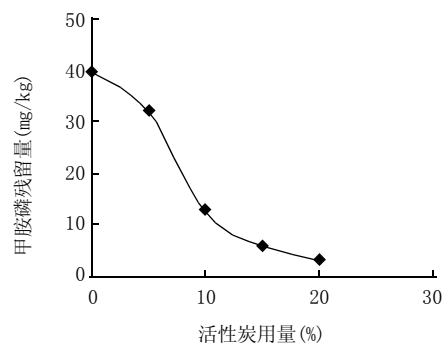


图 1 活性炭用量对吸附效果的影响

Fig.1 Effects of activated carbon amount on adsorption effect

农药残留量, 结果见图 2。

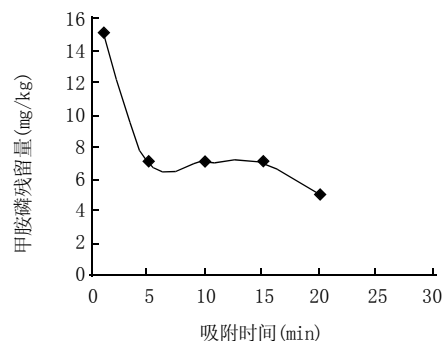


图 2 吸附时间对吸附效果的影响

Fig.2 Effects of adsorption time on adsorption effect

图 2 说明, 在活性炭吸附浓缩苹果中的甲胺磷农药的过程中, 随着活性炭吸附时间的延长, 吸附后果汁中的甲胺磷残留量随之减少; 当吸附时间大于 5min 时, 吸附后果汁中的甲胺磷残留量随时间的延长而变化不明显, 即便有所变化, 变化的幅度也甚小。

2.3 温度对吸附效果的影响

取等量浓缩苹果汁, 添加 15% 活性炭, 分别在 40、50、60、70、80、90℃下搅拌吸附 10min, 然后再加入 3% 硅藻土过滤, 测定吸附后浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量, 结果见图 3。

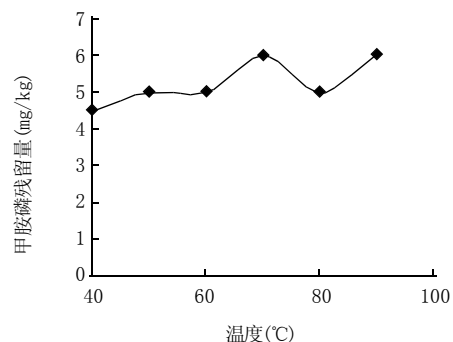


图 3 不同温度对吸附效果的影响

Fig.3 Effects of different temperatures on adsorption effect

图3说明,浓缩苹果汁在不同温度下经活性炭吸附处理后,果汁中的甲胺磷农药残留量基本相同,说明活性炭在吸附浓缩苹果汁中的甲胺磷农药残留时,活性炭的吸附效果在40~90℃范围内,与吸附温度关系不大。

2.4 硅藻土的添加量对吸附效果的影响

取等量浓缩苹果汁,加热至70℃,分别添加0、2.1%、4.3%、5.2%、6.3%、7.1%的硅藻土,测定过滤后浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留量,结果见图4。

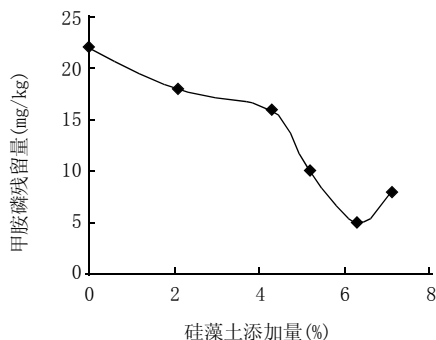


图4 硅藻土添加量对吸附效果的影响

Fig.4 Effects of diatomite amount on adsorption effect

图4说明,随着硅藻土添加量的增加,处理后果汁中的甲胺磷农药残留量随之减少,但是,当硅藻土添加量增加到7.1%时,处理后的果汁中的甲胺磷农药残留量却呈现出明显的上升趋势,这说明硅藻土的添加量对果汁中的甲胺磷农药除去有明显的效果,硅藻土添加量的增加有利于果汁中甲胺磷农药的除去,但是若硅藻土用量过大时,硅藻土层会出现断裂,试验中,硅藻土添加量达7.1%时,出现的果汁中甲胺磷农药残留量升高的趋势,可能是因为硅藻土层出现断裂造成的。

2.5 活性炭最佳吸附条件的确定

根据上述单因素试验结果,进行正交试验,以确定活性炭最佳吸附条件,试验以处理后苹果汁中的甲胺磷农药残留量为指标,选用活性炭添加量、吸附时间及硅藻土添加量为三因素进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,因素水平见表1,结果见表2。

表2说明,样品9的处理条件最佳:添加20%的活性炭,吸附处理10min后,用6.3%的硅藻土助滤,在试验中,样品4和样品7在经过处理后,果汁中的甲胺磷农药残留量也达到了很低的水平,可以认为达到了

表1 活性炭吸附正交试验因素水平表

Table 1 Levels and factors of orthogonal test on the activated carbon treatment

水平	活性炭添加量 (%)	吸附时间 (min)	硅藻土添加量 (%)
1	10	1	5.2
2	15	5	6.3
3	20	10	7.1

表2 活性炭最佳吸附条件正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test on the activated carbon treatment

序号	活性炭添加量 (%)	吸附时间 (min)	硅藻土添加量 (%)	空列	甲胺磷残留量 (mg/kg)
1	1(10)	1(1)	1(5.2)	1	5
2	1(10)	2(5)	2(6.3)	2	2
3	1(10)	3(10)	3(7.1)	3	3
4	2(15)	1(1)	2(6.3)	3	1
5	2(15)	2(5)	3(7.1)	1	2
6	2(15)	3(10)	1(5.2)	2	3
7	3(20)	1(1)	3(7.1)	2	1
8	3(20)	2(5)	1(5.2)	3	2
9	3(20)	3(10)	2(6.3)	1	未检出
K_1	10	7	10	7	
K_2	6	6	3	6	
K_3	3	6	6	6	
k_1	3.3	2.3	3.3	2.3	
k_2	2.0	2.0	1.0	2.0	
k_3	1.0	2.0	2.0	2.0	
R	2.3	0.3	2.3	0.3	

去除果汁中的甲胺磷的目的。从经济角度考虑,最佳的活性炭吸附处理条件为:活性炭添加量15%,吸附时间1min,硅藻土添加量为6.3%,由极差值的大小可以看出:活性炭吸附除去果汁中的甲胺磷农药的过程中,活性炭添加量和硅藻土助滤层添加量是影响吸附效果的主要因素,活性炭吸附最佳条件正交试验方差分析见表3。

表3 活性炭吸附最佳条件正交试验方差分析表

Table 3 Results analysis of variance on activated carbon treatment

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F	$F_{0.01}$	显著性
活性炭添加量	8.2	2	4.1	41	18.0	**
吸附时间	0.2	2	0.1	1		
硅藻土添加量	8.2	2	4.1	41	18.0	**
试验误差	0.2	2	0.1			
总和	16.8	8				

表3方差分析表明:活性炭添加量和硅藻土添加量两个因素对活性炭吸附果汁中的甲胺磷农药的吸附效果有极显著的影响作用,并进一步证明,在活性炭吸附处理过程中,活性炭添加量和硅藻土添加量是影响吸附效果的主要因素。

3 结论

活性炭和硅藻土对浓缩苹果汁中的甲胺磷农药有较强的吸附作用,吸附效果与活性炭添加量和硅藻土添加量有明显的关系,吸附时间对吸附效果有所影响,吸附效果与吸附温度无关,活性炭吸附处理最佳条件为:活性炭添加量15%,吸附处理时间1min,硅藻土添加量6.3%。

*Candida utilis*提取液的组成对 D001 阳离子交换树脂分离谷胱甘肽效率的影响

王 淼, 苏晓晋

(江南大学食品学院, 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 研究富含谷胱甘肽(GSH)的 *Candida utilis* WSH 02-08 提取液的组成对其在 D001 阳离子交换树脂上交换效率的影响。结果表明, 提取液中大分子肽对 GSH 在 D001 阳离子交换树脂上交换效率有较大影响。采用超滤处理酵母提取液和改进从酵母中提取 GSH 的方法可以大大降低样品中大分子肽的含量, 相对分子质量分别降低到小于 2000 和 4000, D001 阳离子交换树脂对其中 GSH 的吸附性能明显改善, 吸附效率从原来的 40% 左右提高到 70% 以上。

关键词: 谷胱甘肽; 离子交换; 超滤

Effects of *Candida utilis* Extract Compositions on Glutathione Separation Efficiency of D001 Cation Ion Exchange Resin Columns

WANG Miao, SU Xiao-jin

(Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: In this paper, the effects of the *Candida utilis* WSH 02-08 extract compositions on the glutathione (GSH) adsorption efficiency of D001 cation ion exchange resin columns were studied. The results showed that the big molecular weight polypeptides obviously affects the adsorption efficiency of D001 cation ion exchange resin for GSH. By ultrafiltration treatment of the extract with respect to a suitable extract method, the content of the big molecular weight polypeptides in sample decreases largely, down to MW <2000 and MW <4000 respectively, whereas the adsorption efficiency of D001 cation ion exchange resin for GSH increases obviously from about 40% to above 70%.

Key words glutathione ion exchange ultrafiltration

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0059-04

谷胱甘肽(简称 GSH)是具有重要生理功能的三肽, 近年来, 在医药和食品领域倍受人们关注, 并已得到多方面的应用^[1]。

谷胱甘肽的分离纯化是发酵法生产工艺中最重要的部分之一, 也是影响其工业化生产的限制因素之一。对于作为功能性食品添加剂使用的 GSH, 要求具有一定的

收稿日期: 2007-01-18

作者简介: 王淼(1962-), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。

参考文献:

- [1] 胡小松. 我国果品加工业的现状与发展[J]. 食品与机械, 1998(1): 4-6.
- [2] 廖小军. 发展我国果汁工业的对策[J]. 中国食品工业, 1997, 4(11): 53-55.
- [3] 左光泽. 用活性炭提取水中的微量有机磷的方法[J]. 刑事技术, 1999(3): 37.
- [4] 孙传经. 气相色谱分析原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [5] 马建强, 甘春芳. 气相色谱-火焰光度检测法测定蔬菜中的甲胺磷残留量[J]. 广西师院学报: 自然科学版, 2001, 18(2): 6-8.
- [6] EURR-SUN H, JERRY N C, MATTHEW J Z. Ozone and hydrogen peroxide treatment to reduce or remove EBCs and ETU residues in a solution[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 5689-5694.