降低桔子皮中有机磷农药残留的技术

袁吉泽[1]， 张 憨*[1]， 余建伟[2]
(1. 食品科学与工程国家重点实验室，江南大学，江苏 无锡 214122；2. 建德新安江绿帆达食品有限公司，浙江 建德 311605)

摘要： 作者建立了一种有效降低桔皮中有机磷农药的新方法，并检测了此方法对桔皮中营养成分的影响。结果表明：臭氧浓度在 50 mg/L，加碱量为 10 g/L，处理时间 20 min 可以有效降解有机磷农药 80%以上，达到 GB/T 5009. 199－2003 的检测标准；并且使桔皮中各种营养成分的损失降到最低。

关键词： 桔子皮；有机磷；农药残留
中图分类号： S 38 **文献标志码：** A **文章编号：** 1673－1689(2012)03－0283－06

Research of Reducing Organophosphorus Pesticide Residues of Orange Peels

YUAN Ji-ze[1]， *ZHANG Min**[1]， *YU Jian-wei*[2]
(1. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Jiang Nan University, Wuxi 214036, China; 2. Jiande Xinanjiang Lu Fan Da Food Company, Jiande 311605)

Abstract: An effective method to reduce organophosphorus pesticides in orange peel was established in this study. The changes of nutrient contents were also studied and the results indicated that the content of organophosphorus pesticides decreased more than 80% when orange peel was treated 20 min using ozone concentration of 50 mg/L and alkali of 10 g/L. The residue met GB/T 5009. 199－2003 and the loss of nutrient contents were least.

Key words: orange peel, organophosphorus, pesticide residue

柑橘是中国南方经济地位最重要的果树之一，种植面积居世界第一，产量居世界第三，柑橘鲜食和加工下脚料的橘皮数量约占柑橘产量的 20%，除了水份、纤维素、木质素外，还含有丰富的香精油、色素、果胶、橙皮甙等，是一种可以更新的生物资源。在中国，大部分柑橘皮未得到利用而被废弃，这不仅增加了固体废物处理的环境负担，而且是一种资源的过度浪费[1－2]。

桔子皮出口面临的现状：施用农药作为防治农作物病虫害、提高农产品产量的重要手段，对保证农业生产具有重要作用。但由于果农缺乏安全使用农药的意识和知识，农药的超剂量和超范围使用以及不按安全间隔期进行采收等致使部分农产品农药残留量超过标准，限制了桔子皮的出口。因此有必要寻找出一种简单可行的方法来降解橘子皮中的农药残留。

1 原料与试剂

1.1 原料

市售桔子，购于无锡天惠超市。

收稿日期：2010－11－24
基金项目：国家自然科学基金项目(20776062)。
*通信作者：张憨(1962－)，男，浙江平湖人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事农产品贮藏与加工方面的研究。Email：min@jiangnan.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.2 主要试剂

磷酸二氢钠：分析纯；磷酸氢二钠：分析纯；次氯酸钙：分析纯；碳酸氢钠：分析纯；碳酸钙：分析纯；芦丁标准品：上海试剂二厂生产；无水乙醇：分析纯；石油醚：分析纯；硫酸铝钾：分析纯；硫酸铁铵：分析纯；无水氯化钙：分析纯；无水亚硫酸钠：分析纯；无水硫酸镁：分析纯；无水氢氧化钙：分析纯；过氧化氢：分析纯；盐酸：分析纯；氯化钠：分析纯；丙酮：色谱纯；乙腈：色谱纯；正己烷：色谱纯；无水硫酸钠：分析纯，650 ℃灼烧 4 h，降至室温后在密闭容器内保存。

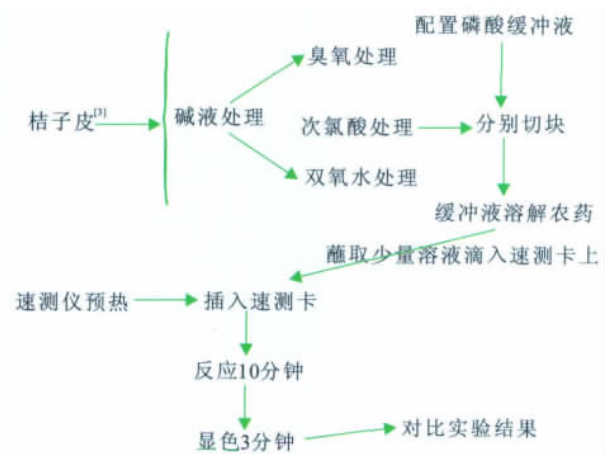
2 主要仪器与设备

岛津 GC-2010 气相色谱仪：岛津国际贸易（上海）有限公司；PSD-SP-B01 型农药残留速测仪（配备固化有胆碱酯酶和靛酚乙酸酯试剂的纸片（速测卡））：长沙安迪生物科技有限公司；臭氧发生器：济南楼方实业有限公司；UV2600 紫外分光光度计：上海天美生化仪器设备工程有限公司。

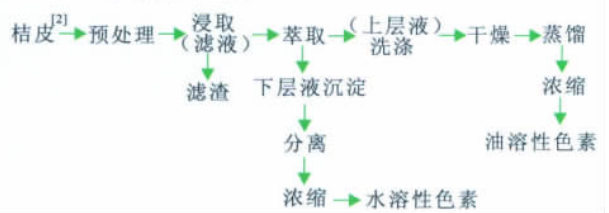
3 实验方法

3.1 工艺流程

3.1.1 速测仪测定桔皮中农药残留流程



3.1.2 色素提取流程



3.1.3 橙皮苷提取工艺流程

3.1.4 果胶提取工艺流程

3.1.5 纤维素提取工艺流程

3.1.6 类黄酮总量测定方法 以芦丁为标样，用紫外分光光度法测定柑橘皮中总黄酮含量的方法，最大吸收波长 261 nm[4]。

3.1.7 气相色谱条件

1）有机磷测定条件

色谱柱：Spb-50 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱。柱温：采用程序升温，进样口温度 240 ℃，初温 80 ℃保持 2 min，然后以 10 ℃/min 的速率升至 240 ℃，保持 6 min。检测器温度 250 ℃，进样量 1 μL，载气为高纯氮气。

2）有机氯测定条件

色谱柱：Spb-tm 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱。柱温：采用程序升温，进样口温度 220 ℃，初温 50 ℃，以 10 ℃/min 的速率升至 210 ℃，保持 4 min。检测器温度 230 ℃，进样量 1 μL，载气为高纯氮气。

3）菊酯测定条件

色谱柱：Spb-50 30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱。柱温：采用程序升温，进样口温度 240 ℃，初温 180 ℃，以 20 ℃/min 的速率升至 280 ℃，保持 33 min。检测器温度 300 ℃，进样量 1 μL，载气为高纯氮气。

3.2 操作要点

3.2.1 农药残留测定 参照国标 GB/T 5009.199-2003 蔬菜中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的快速检测中的速测卡法。

3.2.2 色素提取 采用新鲜橘皮，用无水乙醇作

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为浸取剂，料液比为 1 g∶3 mL，室温条件下浸取 8 h，提取色素最佳。

3.2.3　橙皮苷提取　称取一定量浸取色素后凉干的滤渣，加 10% 的 $CaCl_2$，5% 的 Na_2SO_3，10% NaOH，饱和 $Ca(OH)_2$ 于 500 mL 烧杯，75 ℃水浴加热 30 min，并用玻璃棒不断搅拌。然后过滤，滤液用稀 HCl 调 pH 值，使 pH 值为 2～3，注意沉淀物，滤液冷却放置过夜。抽滤，滤饼用温水洗至白色，最后 80 ℃干燥得橘皮苷。

3.2.4　果胶提取　果胶的工艺条件为：温度 80℃左右，铁盐与铝盐溶液的体积比为 2∶1，沉析时间为 1.5 h，沉析时的 pH 值控制在 3.8 左右。

3.2.5　纤维素提取　称取一定量提取过橙黄色素、橙皮苷、果胶的橘皮残渣。用 50～60 ℃的水浸泡后冲洗直到 pH 值为 6，然后加入体积分数 6%的 H_2O_2。在 30 ℃水溶下脱色 10 min，过滤后滤渣再用水和体积分数 40%～50%的乙醇清洗。过滤后滤渣干燥，最后将干燥好的纤维素粉碎过 200 目筛，即得淡黄色粉状的食用纤维素粉。

3.2.6　类黄酮总量测定　提取的条件是：时间 40 min，乙醇浓度 70%，固液比 1∶4，该方法简单、有效、快速，能直接测定总黄酮质量分数。

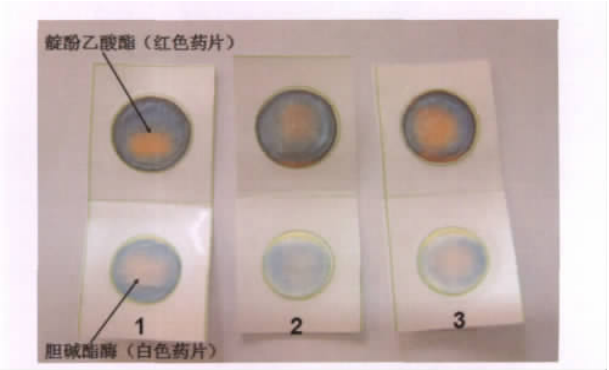
4　结果与分析

4.1　几种降解农药残留的方法的比较

检测原理为利用速测卡中的胆碱酯酶（白色药片）可催化靛酚乙酸酯（红色药片）水解为乙酸与靛酚。由于有机磷和氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶的活性有抑制作用，使催化水解后的显色发生改变，即可判断样品中含有机磷或氨基甲酸酯类农药的残留情况[5-8]。

测定过程为选取有代表性的桔皮样品，擦去表面泥土，剪成 1 cm 左右见方碎片，取 5 g 放带盖瓶中，加入 10 mL 缓冲溶液，振摇 50 次，静置 2 min 以上。取一片速测卡，用白色药片沾取提取液，放置 10 min 以上进行预反应，然后放入 PSD-SP-B01 型农药残留速测仪（调节温度 38 ℃）恒温 10 min，预反应后的药片表面必须保持湿润。将速测卡对折，使红色药片与白色药片叠合，显色反应 3 min，每批测定应设一个缓冲液的空白对照卡。

4.1.1　碱液处理（碳酸氢钠）　由于有机磷和有机氯农药都显弱酸性，氨基甲酸酯和拟除虫菊酯农药可以在碱的条件下分解，因此桔子皮的基础处理方式为碱液处理，结果见图 1。



1. 对照组（无农药残留）；2. 桔皮用碱液（10 g/L）处理；3. 桔皮未处理

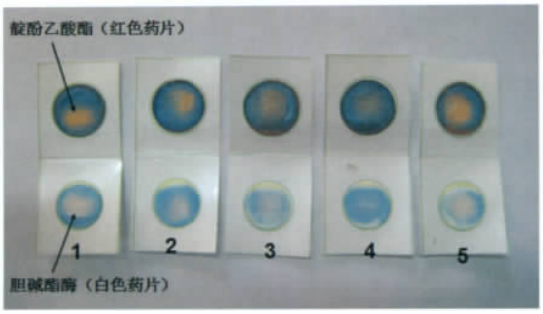
图 1　碱液处理桔皮后速测卡的颜色对比

Fig. 1　Color contrast of the quick measuring card after the treatment of lye

从图 1 中可以看出，空白对照组胆碱酯酶卡片上的颜色最深，说明胆碱酯酶显示出很强的活性催化靛酚乙酸酯（红色药片）水解为乙酸与靛酚。而图中桔皮未经过任何处理的卡片 3 所示，胆碱酯酶卡片上的颜色很浅，与对照组比较说明，桔皮中的有机磷和拟除虫菊酯类农药抑制了胆碱酯酶的活性，而且有机磷和拟除虫菊酯类农药残留量越多，对胆碱酯酶的活性抑制越明显，颜色也就越浅。卡片 2 中的胆碱酯酶卡片上的颜色比卡片 3 的颜色要深，说明桔皮用碱液（10 g/L）处理后，可以有效地降解桔皮中的有机磷和拟除虫菊酯类农药，但是与对照组比较颜色差别还是很大，说明单一用碱液处理效果并不是很理想，因此选择碱液与其它处理方式复合的方法来去除农药残留。

4.1.2　碱液＋臭氧、次氯酸、双氧水＋碱液处理后的比较　由图 2 可以看出，空白对照组胆碱酯酶卡片上的颜色最深，臭氧（50 mg/L）＋碱液、次氯酸钙（50 g/L）、双氧水（4%）＋碱液这 3 种处理方式的速测卡片胆碱酯酶卡片上的颜色都比对照组的颜色要深，说明他们都可以有效地去除桔皮中的有机磷和拟除虫菊酯类农药残留，但是三者比较下来，桔皮经臭氧（50 mg/L）＋碱液的处理后，胆碱酯酶卡片的颜色与对照组的颜色更为相近，说明其去除有机磷和拟除虫菊酯类农药残留的效果更好。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



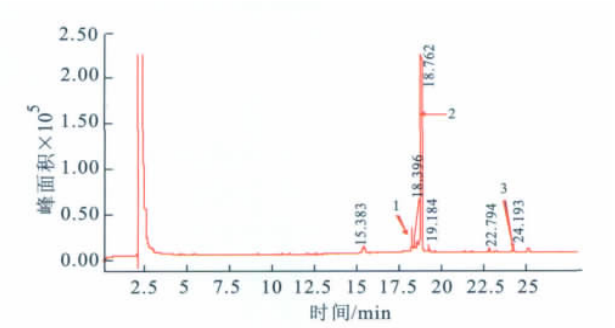
1. 对照组(无农药残留)；2. 桔皮用臭氧(50 mg/L)和碱液复合处理；3. 桔皮用双氧水双氧水(4%)和碱液复合处理；4. 桔皮用次氯酸钙(50 g/L)处理；5. 桔皮未处理

图 2　不同处理方式下速测卡的颜色对比

Fig. 2　Color contrast of the quick measuring card under different treatments

4.2　气相色谱实验结果

4.2.1　有机磷测定结果　根据气相色谱测定结果，由图 3 可以看出，桔皮未经过任何处理时检测出甲拌磷 0.221 mg/kg，氧化乐果 3.13 mg/kg，倍硫磷 0.185 mg/kg 3 种有机磷农药，并且已经超出国家限定最高残留量。而经过臭氧和碱液复合处理后，图 4 结果显示只检测出甲拌磷 0.037 mg/kg，氧化乐果 0.563 mg/kg，倍硫磷未检出，可以看出经过臭氧和碱液复合处理后有机磷农药降解率达 80%以上，且可以将倍硫磷完全降解。

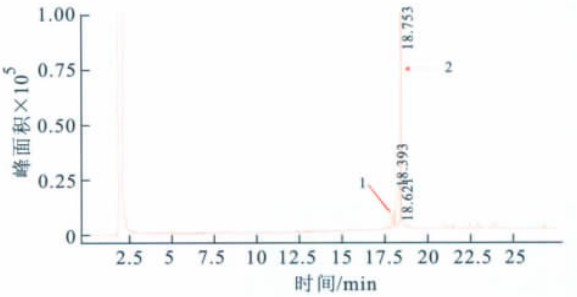


1. 甲拌磷；2. 氧化乐果；3. 倍硫磷

图 3　未经过处理的桔皮中有机磷农药的色谱图

Fig. 3　Chromatography of organopho sphorus pesticides in the orange peel without processing

4.2.2　有机氯测定结果　桔皮中的有机氯测定结果见图 5。根据样品检测结果和有机氯标样的保留时间对比，有机氯标样出峰的保留时间在 10 min 钟以后，但是在样品检测结果中 10 min 以后并没有有机氯农药峰出现，因此可以得出此类检测桔皮样品中无有机氯农药残留。



1. 甲拌磷；2. 氧化乐果

图 4　臭氧和碱液复合处理后桔皮中有机磷农药的色谱图

Fig. 4　Chromatography of organopho sphorus pesticides in the orange peel with ozone and alkali composite processing

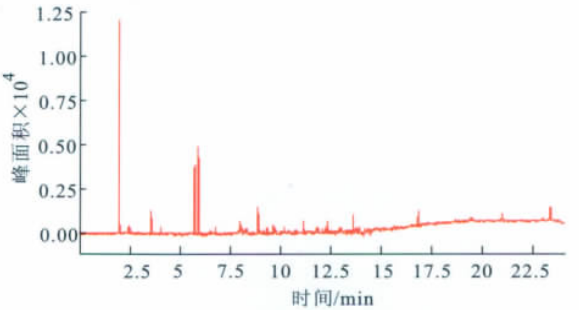


图 5　桔皮中有机氯农药的色谱图

Fig. 5　Chromatography of organochlorine pesticides in the orange peel

4.2.3　拟除虫菊酯测定结果　桔皮中的拟除虫菊酯测定结果见图 6。根据样品检测结果和拟除虫菊酯标样的保留时间对比，拟除虫菊酯标样出峰的保留时间在 10 min 以后，但是在桔皮样品检测结果中 10 min 以后并没有拟除虫菊酯农药峰出现，因此可以得出此类检测桔皮样品中无拟除虫菊酯农药残留。

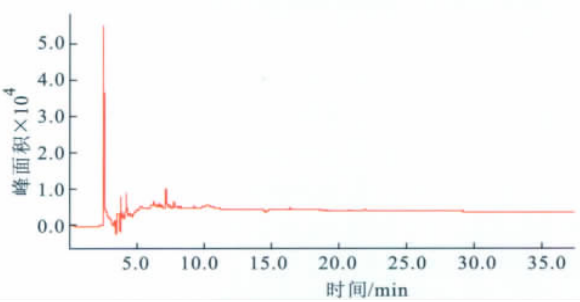


图 6　桔皮中拟除虫菊酯农药的色谱图

Fig. 6　Chromatography of pyrethroid pesticides in the orange peel

4.3　不同处理方式对桔皮营养成分的影响

从图 7、图 8、图 9、图 10 可以看出 4 种处理方

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

式都对桔皮成分造成了不同程度的损失。

4.3.1　对桔皮色素的影响　通过以下 4 个图对比可以看出，经过碱液处理后的桔皮中色素含量是最高的，在碱液添加量为 10 g/L 时达到 53.3 g/kg，而经过臭氧，双氧水和次氯酸钙复合后，色素的产量明显下降，双氧水在浓度 10%时最低为 24 g/kg，臭氧 50 mg/L 时为 15 g/kg，其原因是桔皮中的类胡萝卜素主要成分是类胡萝卜素和柠檬烯的混合体以及 VC、VE 等，这些都极易被强氧化剂氧化，从而导致桔皮色素含量降低。

4.3.2　对橙皮苷质量分数的影响　提取橙皮苷时需要用到碱液提取，因此针对降解农药残留的碱液处理会对橙皮苷的产量产生影响。可以看出，前三种处理方式橙皮苷的质量分数最低为 30 g/kg 左右，而次氯酸钙处理方式下的橙皮苷最低为 40 g/kg，产量有一定的差距。但是总体来说，因为所用的碱液处理为弱碱，所以无论哪种方法，在水平实验上对橙皮苷产量的影响不是很大，大小变化保持在 10 g/kg 左右。

4.3.3　对果胶质量分数的影响　果胶为一种酸性多糖，碱液处理过程中会与果胶的酸性位点发生反应，影响果胶的提取效果，但是由于使用的碱液为弱碱性，因此对果胶的影响不是很大。由图 7 可以看出，当碱液添加量为 20 g/L 时，果胶质量分数为 61 g/kg，双氧水和臭氧由于其强氧化性对果胶的影响很大，使果胶最低质量分数达到 53 g/kg。从次氯酸钙对果胶的影响来看，曲线程波动趋势相差在 4 g/L 左右，说明次氯酸钙对果胶产量的影响很小。

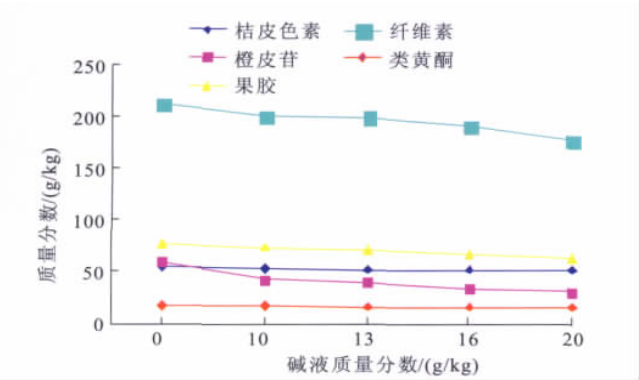


图 7　不同碱液质量分数对桔皮成分的影响

Fig. 7　Change of orange peel component with different lye dosage

4.3.4　对纤维素质量分数的影响　强碱可以分解纤维素，因此从图 7 中可以看出，开始碱液量在 13 g/L 之前时，纤维素变化量很小；当达到 16 g/L 和 20 g/L 时随着碱液浓度的增加，纤维素分解率逐步增加，导致纤维质量分数降低。而双氧水、臭氧和次氯酸钙由于其很强的氧化性将纤维素氧化，使纤维素产量急剧下降。图 8 在臭氧质量浓度为 200 mg/L时，纤维素的产量仅为 130 g/kg。图 9 双氧水在 10%时，纤维素产量为 160 g/kg。图 10 次氯酸钙在 200 g/L 的添加量时，纤维素产量为 140 g/kg。

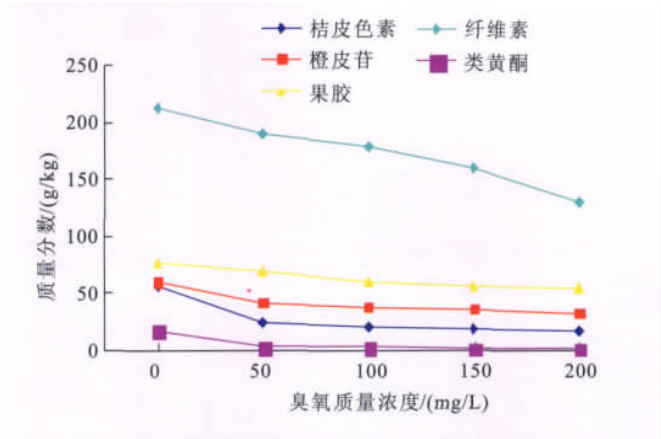


图 8　不同臭氧质量浓度对桔皮成分的影响

Fig. 8　Change of orange peel component with different ozone concentration

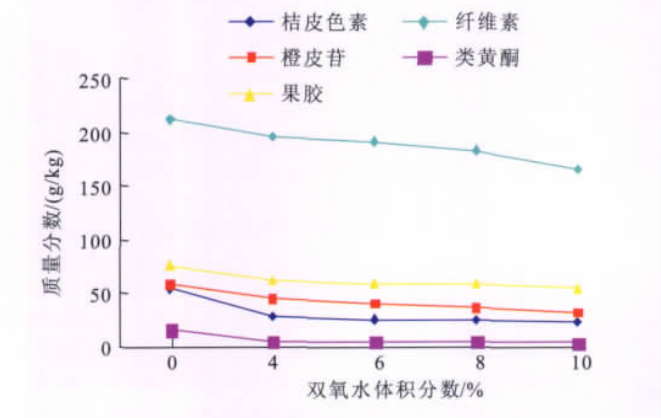


图 9　不同双氧水体积分数对桔皮成分的影响

Fig. 9　Change of orange peel component with different hydrogen peroxide solution concentration

4.3.5　对类黄酮质量分数的影响　由于类黄酮本身质量分数很低（微克级），图中难以表示，因此图中显示的结果为实际测定值乘以 106 所得的数值。桔子中的类黄酮物质具有抗亚油酸氧化和抗脂质氧化的作用，因此本身很容易被氧化，所以经臭氧、双氧水、次氯酸盐处理后很大一部分类黄酮物质被

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

氧化。从图 7 中可以看出，碱液对类黄酮的影响不大，处理过程中变化范围为 0.6 μg/kg。经过其他 3 种强氧化剂的处理后，类黄酮的含量明显下降，尤其是图 8 臭氧(200 mg/L)处理后类黄酮含量仅为 0.7 μg/kg，图 9 双氧水 10%处理后类黄酮质量分数为 4.5 μg/kg，图 10 次氯酸钙(200 g/L 添加量)处理后后类黄酮质量分数为 2.8 μg/kg，说明大部分的类黄酮已经被氧化。

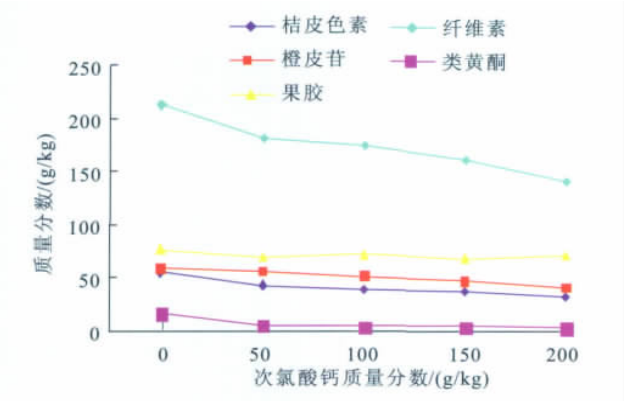


图 10　不同次氯酸钙质量分数对桔皮成分的影响

Fig. 10　Change of orange peel component with different calcium hypochlorite dosage

5　结　语

1) 使用臭氧＋碱液复合的方法可以有效地去除桔皮中的农药残留，其中臭氧质量浓度 50 mg/L，碱液添加量为 10 g/L。

2)根据气相色谱结果显示，桔子皮中含有甲拌磷、氧化乐果、倍硫磷 3 种有机磷农药残留，并且已经超出国家限定最高残留量，没有有机氯和拟除虫菊酯类农药残留，经过臭氧和碱液的复合处理可以使甲拌磷、氧化乐果的降解率达到 80%以上，且可以使倍硫磷完全降解，达到国家限定最高残留量范围。

3) 以上 4 种处理方式都会对桔皮中的营养成分产生不同程度的影响，尤其类黄酮经过 3 种氧化剂处理后已经基本完全氧化，另外也不同程度的降低了色素、橙皮苷、果胶和纤维素的含量，但是综合考虑农药残留去除和营养成分含量两方面因素，实验选定臭氧＋碱液复合的处理方式。

参考文献(References)：

[1] 关海宁，刁小琴，张润光. 柑橘皮功能性成分研究现状及发展前景[J]. 食品研究与开发，2008(29)：169－172.
GUAN Hai-ning, DIAO Xiao-qin, ZHANG Run-guang. Orange peel functional components research situation and development prospect[J]. **Food Research and Development**, 2008(29)：169－172. (in Chinese)

[2] 臧玉红. 柑橘皮的综合利用[J]. 食品与发酵工业，2005(7)：145.
ZANG Yu-hong. comprehensive utilization of orange peel[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2005(7)：145. (in Chinese)

[3] 曾艳红，辛焕发. 常用农药残留快速检测方法及注意事项[J]. 农业技术与装备，2009(168)：31－32.
ZENG Yan-hong, XIN Huan-fa. Common methods of rapid detection of pesticide residue and attention[J]. **Agricultural Technology and Equipment**, 2009(168)：31－32. (in Chinese)

[4] 廖彪，鲁绪会. 紫外分光光度法测定柑橘皮中总黄酮的含量[J]. 安徽学院学报，2009(1)：88－89.
LIAO Biao, LU Xu-hui. Using UV spectrophotometry to detect the flavonoids content of the orange peel[J]. **An Hui University Journal**, 2009(1)：88－89. (in Chinese)

[5] 田洪磊，詹萍，李开雄. 双氧水对浓缩苹果汁中甲胺磷农药残留的影响[J]. 食品与生物技术学报，2008，27(2)：40－45.
TIAN Hong-lei, ZHAN Ping, LI Kai-xiong. Studies on the residue of methamidophos in concentrated apple juice by hydrogen peroxide[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(2)：40－45. (in Chinese)

[6] 陈少华，罗建军，林庆胜，胡美英. 农药残留降解方法研究进展[J]. 安徽农业科学，2009，37(1)：343－345.
CHEN Shao-hua, LUO Jian-jun. LIN Qing-sheng, HU Mei-ying. The review of methods on degrading pesticide residues [J]. **An Hui Agricultural Science**, 2009, 37(1)：343－345. (in Chinese)

[7] 邓晓，李勤奋. 产后果蔬农药残留降解技术研究[J]. 安徽农学通报，2007，13(18)：34－37.
DENG Xiao, LI Qin-fen. Degrading pesticide residues technical research on postpartum fruit and vegetable[J]. **An Hui Agronomy Bulletin**, 2007, 13(18)：34－37. (in Chinese)

[8] 杨生权，马芳. 果蔬农药残留降解方法研究进展[J]. 安徽农业科学，2008，36(6)：2506－2508.
YANG Sheng-quan, MA Fang. The review of methods on degrading fruits and vegetables pesticide residues[J]. **An Hui Agricultural Science**, 2008, 36(6)：2506－2508. (in Chinese)

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net