

加工过程对水果及其制品中农药残留的影响

毛雪飞¹ 焦必宁² 钱永忠¹ 付陈梅² 王 静¹

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100081; 2. 中国农业科学院柑桔研究所, 重庆 400712)

摘要:综述了国内外加工过程对水果中农药残留的影响,着重讨论了原料前处理和灭菌,以及榨汁、澄清、过滤、干燥、发酵等对农药残留的影响及其控制措施,并对今后该领域的发展前景进行了展望,以期在水果制品生产中减少农药残留、保障消费者食品安全提供一定的参考。

关键词:水果; 农药残留; 加工

EFFECTS OF PROCESSING TREATMENT ON PESTICIDE RESIDUES IN FRUITS AND THEIR PRODUCTS

MAO Xue-fei¹ JIAO Bi-ning² QIAN Yong-zhong¹ FU Chen-mei² WANG Jing¹

(1. Institute of Quality Standards and Testing Technology for Agri-Products, CAAS, Beijing 100081;

2. Citrus Research Institute, CAAS, Chongqing 400712)

Abstract: The influence of processing treatments on pesticide residues in fruits and their products was reviewed. The effects on pesticide residues and relative control treatments for each processing step, including peeling, washing, sterilization, juicing, clarification, filtration, drying and fermentation, were discussed, respectively. Meanwhile we analyzed the future development prospect in of this field, in order to provide some suggestions for commercial fruit industry and consumers' health.

Key words: fruit; pesticide residue; processing

杀虫剂、杀菌剂和除草剂等农药的使用对保障水果的产量和质量起到了举足轻重的作用,而我国的农药使用量居世界首位^[1]。农药的应用必然存在残留,它包括农药原体、有毒代谢物、降解物及其他杂质,微量农药除了通过作物表皮附着、渗透外,还可以通过根部吸收,进入并富集在作物可食部分。虽然一些高毒高残留农药如六六六、滴滴涕和甲胺磷等,逐渐被高效、低毒、低残留的新型农药所代替^[2],但不合理使用甚至滥用农药仍是导致我国农产品农药残留问题突出的主要原因;同时,一些低毒农药若长期被人体摄入,也会存在慢性的致畸、致癌、致突变风险^[3]。

果品加工是降低产后腐损、增加产品附加值的的重要途径。常见的加工方式有清洗、去皮、榨汁、澄清、过滤、干燥、发酵、灭菌、包装等,研究显示其中的许多环节对水果及其制品中的农药残留都有不同程度的影

响^[4~6]。目前,国内对水果制品整个加工链中农残动态变化及其控制技术的系统研究较少,多数研究侧重于某一产品的某一加工措施,如清洗、灭菌等^[7,8];而国外在该领域的研究则相对较多,大多数研究者认为,加工过程可以有效地降低水果终端产品中的农药残留含量,而且有资料^[9]显示,在一定条件下,整果加工时的处理环节越少,其农药的残留量相对越多,有些加工过程有可能造成农残含量的升高,甚至有可能导致比母体毒性更大的降解物产生,如代森锰锌(EDBC)本身的毒性并不大,但其代谢物乙撑硫脲(ETU)却具有致癌、致畸作用^[3]。因此,在加工过程中必须考虑农药本身的理化性质,如挥发性、水解、氧化特性以及代谢和酶解特性^[4],并且水果的种类、成分和性质对农药残留的变化也有重要影响。

本文综述了加工过程对水果中农药残留的影响,

收稿日期: 2007-03-27 接受日期: 2007-04-21

基金项目: 农业结构调整重大技术研究专项(No. 04-09-02B); 中国农业科学院人才引进基金“973预研”

作者简介: 毛雪飞(1983),男,安徽宿州人,在读硕士,主要从事农产品质量安全研究。E-mail: mxf08@163.com。

通讯作者: 焦必宁(1964),男,安徽怀宁人,研究员,硕士生导师,主要从事农产品质量安全研究。E-mail: bljiao@tom.com

以期确定为合理的水果加工工艺,减少水果制品中的农药残留和保障消费者食品安全提供一定的参考。

1 前处理和灭菌对农药残留的影响

1.1 去皮

果皮是果实抵御外界污染物的一道屏障,其蜡质层可残存大部分农药。据作者所在实验室研究,柑桔中90%以上的农残分布在果皮油胞层中,梨和苹果果皮中的农残含量也极显著地高于果肉,因此去皮是去除水果中农药残留最有效的方法。有研究^[10,11]报道,去皮后苹果中二嗪磷的残留仅为全果的30%,对苹果和桃中有机氯农药硫丹的去除率则接近100%,表皮较厚的菠萝,去皮后甲基对硫磷、敌草隆、蚜灭磷和多菌灵的残留量均降到检测限以下。另外,去皮去除农残的效果还与农药自身的性质密切相关,有机氯和拟除虫菊酯类农药与有机磷农药相比,亲脂性较强,可能更易被果皮表面的蜡质层吸附,而通过去皮则可以清除。研究表明,机械去皮和化学去皮对果实利用部分中农残的去除效果差异不大^[12],但化学处理,如碱液去皮生产效率高,更适用于商业化大规模生产。

水果皮渣可用于提取果胶、精油、色素、功能成分以及制作饲料等,但由于皮渣中富集了整果中绝大部分的农药残留,因此其副产品中容易发生农药残留超标,如我国向日本出口的干桔皮就经常发生农残超标而被拒的问题。然而,目前国内外有关水果副产品加工中农药残留的变化动态以及影响因素和控制方面的研究非常少,值得今后深入探讨。

1. 清洗

研究表明,清洗能显著减少水果中的农药残留^[13]。清洗去除农残的效果不仅取决于农药在水中的溶解性质,而且与农药的残留位置、残留时间以及洗涤的温度和类型有关。

1.2.1 农药的性质、残留位置和残留时间 Elkins认为农药的极性和水溶性对其在清洗中的分配和流失起到重要作用^[13],极性、水溶性越强,越容易通过清洗去除^[4]。但Balinova等^[12]的研究显示,清洗的效果与农药的水溶性联系不大,Krol等^[14]在试验中也证实了这一点,例如克菌丹和乙烯菌核利的水溶性几乎相同(3.3和3.4mg/L),但清水清洗过程中克菌丹的含量显著降低,而乙烯菌核利几乎不变。因此,使用Kow值(辛醇/水分配系数)来解释农残在清洗溶液和果皮中的分配和转移,比单纯用农药的水溶性或脂溶性要合理。因为柑桔、苹果、桃等许多水果表面覆盖着一层蜡

质层,农药的Kow值越高越易渗入并残存在表皮中,从而较难通过清洗去除。一般来说,有机氯农药的Kow值较有机磷类高,且其化学性质较稳定,耐热、耐酸,而有机磷农药属于酯类,易在一定条件下发生水解,所以清洗对有机磷农药的去除效果可能比有机氯农药好。Ozbey等^[15]在对茶叶浸泡过程中农残的迁移进行研究时发现,亨利常数也是重要的影响因素,但在水果清洗方面尚未见相关研究。

农药的内吸特性决定残留位置,非内吸性农药不易进入果实内部而附着或吸收在表皮附近,较易通过清洗去除,而内吸性农药则相反。同时,在一定程度上,清洗去除农残的效果与果实经过农药处理后的时间成反比,这主要是由于时间越长,表皮的农残通过蜡质层渗入到了果实内部的量越多,从而越难通过清洗表皮而去除^[12]。

1.2.2 清洗温度和时间 高温有利于农药的扩散,因此,热烫和热漂洗去除农残的效果比常温处理要好^[16];但热处理也可能加速内吸性农药渗入果实内部。

短时间清洗即可能去除多种农药,如草莓通过30s流动清水处理后,果实中的克菌丹、百菌清、异菌脲等9种农药残留均有一定程度的降低,而毒死蜱、乙烯菌核利和联苯菊酯的含量几乎不变^[14];但时间太短可能对果实中的农药残留没有影响,如15s的流动清水处理对苹果中的异菌脲、硫丹、二嗪磷等14种农残均未有明显的去除作用^[17]。当然,必须考虑到水果的不同类型,如苹果具有相对较厚的表皮和蜡质层,清洗去除农残的效果低于草莓。官斌等对黄瓜清洗过程的研究数据^[7]显示,清水洗涤5、10和15min,对甲胺磷的降解率分别为64.9%、51.0%和43.6%,乐果为67.7%、61.3%和59.1%,可见,经过一定时间处理后,再延长清洗时间对农残的去除并没有促进作用。

但是,目前尚未见系统研究清洗温度与时间对不同类型水果中农药残留去除效果的报道,清洗温度和时间对内吸性与非内吸性农药的影响可能存在差异,还需要试验证明。

1.2.3 清洗方式和清洗剂 流动清洗可能比静态浸泡去除农残的效果要好^[14],而且辅以毛刷擦洗,可去除一部分附着在表皮浮尘上以及果梗、花座等不易清洗部位的农残^[17]。

通常,加洗涤剂清洗可提高去除农残的效果,并且一定范围内洗涤剂的浓度越高,效果相对越好。比如肥皂水清洗对番茄表皮中ETU的去除效果明显好于清水处理^[18]。但不同性质的农药对于清洗剂的响应

效果不同,如 Radwan^[19]的研究发现,肥皂水清洗对一些果蔬中丙溴磷的降解率(62.58%)低于清水处理(85.16%)。NaOH、NaCl 和醋酸溶液也能起到一定增强清洗效果的作用^[20],但需要注意的是,酸碱条件下一些农药的降解物可能比母体的毒性更大,如低毒的敌百虫易在碱性条件下降解为毒性较强的敌敌畏。另外, Pugliese 等^[21]在清洗油桃的研究中,将乙醇、甘油和月桂基硫酸钠分别用作清洗剂,对毒死蜱、马拉硫磷、杀扑磷、甲基对硫磷、异菌脲、腈菌唑、氯苯嘧啶醇和抗蚜威等农药残留的总去除率达到了 50%。

大量研究表明,次氯酸盐、ClO₂、O₃ 和过氧乙酸等氧化剂去除农残效果较好,其作用机制是上述氧化剂分解释放的新生态氧具有强氧化能力,可以穿过细胞壁进入生物体,与一些农药残留发生反应,生成相应的酸、醇、胺或其氧化物,这些小分子化合物易溶于水,可被洗涤除去。

Ong 等^[22]用次氯酸和臭氧水来处理苹果表面及苹果酱中的谷硫磷、盐酸抗螨脒和克菌丹。结果表明,50mg/L 次氯酸处理对以上 3 种农药的降解率在 76%~96% 之间,0.25mg/L 臭氧的降解率在 29%~42% 之间,臭氧浓度低于 0.25mg/L 的降解效果不如次氯酸。Hwang 等^[23]用臭氧和其他氧化剂来降解苹果上的 EDBC。1mg/L 的臭氧水作用 30min 后,仅有 16% 的 EDBC 残留;3mg/L 的臭氧水作用 30min 后,仅有 3% 的 EDBC 残留。随后他们的另一个试验结果^[24]表明,加工苹果用 3mg/L 臭氧水或 500mg/L 次氯酸清洗,去除 EDBC 和 ETU 残留最有效;清洗后果实加工制成的果酱中未检出 EDBC 残留,分别制成切片苹果、苹果酱和苹果汁,则 EDBC 的去除率可达 48%~100%,ETU 去除率为 45%~100%。

许占位等^[25]研究了 ClO₂ 对甲胺磷和甲基对硫磷的降解作用,结果表明,ClO₂ 降解甲胺磷的效果明显好于对甲基对硫磷的;在 ClO₂ 低浓度(25mg/kg),短时间内(2min),随着温度的升高,降解效果增强,但随着时间的延长(4、6min),温度影响作用不明显;在较高浓度 50 和 100mg/kg 时,随着温度变化降解效果出现波动。工厂实地调查结果显示,在原料果清洗的适当环节(如车间的三级循环水系统)加入 50~75mg/kg 的 ClO₂,可有效分解农药残留。使用 ClO₂ 作为清洗剂时应依据农药的种类、原料果农药残留的起始浓度选择其适当的使用浓度。同时还应考虑循环水的停留时间、温度等因素的影响。

杨学昌等^[26]用臭氧处理苹果 1h,密封放置 2h

后,百菌清、氧化乐果、敌百虫、氰戊菊酯等残留均降到了国际允许标准。曾令琴等^[8]比较了在不同清洗方式和起始浓度下臭氧水对苹果中的甲胺磷、甲拌磷、乐果、二嗪磷、马拉硫磷、毒死蜱残留的降解效果。结果表明,臭氧水能有效降解苹果表面的有机磷残留,并且臭氧浓度越高,苹果表面有机磷残留起始浓度越低,农残降解率越高。当苹果表面有机磷农药起始浓度为 1~2mg/kg 时,经过 14mg/L 臭氧水动态清洗 20min,上述 6 种有机磷农药的降解率可达 35%~64%。

臭氧清洗尽管是研究的一个热点,相关产品的开发也较多,如果蔬臭氧清洗机等,且清洗过程污染小,较为安全和环保^[8,27]。但 O₃ 对处理产品的环境如 pH 值、紫外线、水质以及微生物很敏感,去除农残的效果差异较大。另外,有研究显示表面活性剂会加速农残渗入蜡质层,从而可能降低去除农残的效果^[28]。

1.2.4 其他 如今,超声处理在功能成分提取、清洗等方面应用广泛。由于超声波振荡频率高、强度大,可加速农药分子的运动,增加农药分子的溶出机率,从而可能促进农药的转移和降解。已有研究显示,超声处理对农药有一定的降解作用,但相关研究基本限于水治理方面,而用超声波清洗来促进水果中农药残留降解的研究,目前尚未见文献报道。

1.3 灭菌

果品商业化加工都要进行灭菌处理,这是控制终端产品有害微生物水平的重要措施。灭菌处理对水果中农残的影响与处理时间、温度、失水程度、系统的开放与否以及灭菌方式有关。

1.3.1 热处理 灭菌最常用的是加热处理,如巴氏杀菌、高温短时杀菌、超高温瞬时杀菌等,对于热不稳定的农残会导致其降解,并促进氧化反应的发生。虽然该过程可能会造成产品部分失水,但大多数研究表明,灭菌后水果产品中的农药残留会显著降低,如苹果汁经 125℃ 处理 20min,可以 100% 去除苹果汁中克菌丹的残留^[29];90℃ 处理 25min,可去除未去皮的桃中 66.7% 的甲基毒死蜱残留量^[12]。

通常,温度越高、时间越长,热处理去除农残的效果越好,所以温度较低或时间较短的热处理很难去除热稳定性较好的有机氯农药,而对热稳定性较差的有机磷、氨基甲酸酯和菊酯类农药的效果相对较好。热处理在开放状态下,农残的浓缩与挥发并存,Balinova 等^[17]研究显示,考虑失水因素后,开放和封闭状态对于水果中农残含量的影响差异并不显著。

1.3.2 非热处理 非热杀菌技术包括辐照、高压脉冲电场、超声波、高压处理等,它们不使用添加剂,产品的

外观和营养损失小,已逐渐在果品加工上得到应用。

辐照是近年来研究较多的一种非热源灭菌方法^[30],它主要应用低剂量的放射性元素对产品进行照射以达到保鲜效果^[31],常用的辐射源主要为⁶⁰Co γ 射线。L pine 认为^[32],由于高能辐照会使包括农药在内的有机化合物的化学键断裂,导致其分解,所以对农残具有一定的降解作用,但具体的降解效果差异很大。陈梅红等研究了⁶⁰Co γ 对4种农药的降解效果^[33],溴氰菊酯随辐照剂量增加降解率提高,当剂量为15~20kGy,其降解率达到85%;甲基对硫磷和氧化乐果,辐照后的降解率基本不变,而三氯杀螨醇随辐照量增加,降解率反而减小。辐照也会导致农药残留的衍生物、降解物产生,以及其他一些物质的降解,这些产物对人体健康的影响存在争议,有待进一步深入探索。

目前,高压脉冲电场处理、超声波、高压处理等新技术对水果中农药残留的影响未见报道,有待今后研究和探讨。

2 加工方式对农药残留的影响

2.1 榨汁、过滤和澄清

榨汁、过滤和澄清是果汁生产中最常见的加工工序,大量研究表明,经过这些处理之后,果汁中的农药残留可以降到很低的水平。这可能是由于果肉、粗纤维以及其他颗粒物吸附了大量的农药残留,而压榨、过滤、澄清能有效去除这些成分,如苹果经过榨汁、澄清和过滤后,果汁中的谷硫磷、S-氰戊菊酯和毒死蜱的含量与初始浓度相比,分别减少了97.6%、97.8%和100%^[17]。

一般认为,水果榨汁过程中,极性较大的农药种类,其水溶性强,亲脂性差,容易残存在果汁中^[34];但Rasmussen等人的研究^[17]与上述结果相反,虽然甲抑菌灵和硫丹硫酸盐的水溶性并不高,但其在苹果汁中的残留量却相对很高,若整果榨汁或者说果肉和皮渣留在果汁中越多,农药的残留量就会越高^[4],如混浊苹果汁中的农残含量可能高于澄清果汁。

Athanasopoulos研究了苹果和柠檬从果园喷施到榨汁过程中谷硫磷的动态变化^[35]。结果表明,果实酸度对苹果和柠檬中谷硫磷的代谢有影响;不同贮藏时间加工的柠檬汁中均未检出谷硫磷,但外果皮中可以检测到,这可能是由于谷硫磷无法穿透柠檬外果皮和白皮层。对于苹果汁,在喷施后的12d内,谷硫磷残留初期随时间逐渐增加,而后开始平稳下降,这可能一方面归因于谷硫磷在果实和果肉之间的渗透作用,另一方

面可能与谷硫磷自身的降解有关。

Fernandez等^[36]在葡萄酒的澄清过程中,对卵清蛋白、血白蛋白、膨润土加明胶、活性炭、PVPP和硅胶等吸附杀菌剂残留(啞菌环胺、啞菌腈、啞霉胺和苯氧喹啉)的效果进行了比较,血白蛋白效果最好,硅胶最差,但膨润土加明胶处理的综合效果最佳。

果胶对保持果汁混浊度具有重要作用,由于果胶粘度大,不利于澄清,因此在生产澄清果汁时,常使用果胶酶来分解果胶,加速果汁澄清。Nagayama^[37]的研究表明,柚酱在加热过程中析出的果胶会降低有机溶剂提取乙硫磷的量,这间接说明了果胶对农残的吸附作用,因此若用果胶酶处理果汁,则可能减少果胶对农残的吸附,从而较容易通过澄清降低果汁中的农残含量。

目前,膜分离技术以及酶的应用对果汁过滤和澄清过程中农残的影响未见报道,还需进一步的研究。

干燥和浓缩

果干加工过程中会发生失水,这可能会浓缩产品中的农药残留,同时干制过程中由于系统的开放、高温或光照等原因可能降低产品中部分农药残留含量。如杏果干制处理后,其氧化乐果和福美锌的残留含量与初始含量相比增加了近100%,但杀螟硫磷残留却降到检测限以下,而乐果的含量基本不变^[38]。干制过程中农药残留的迁移主要取决于农药的蒸汽压,蒸汽压越高,越容易在干制中挥发。

不同干燥方式对降解干果中农残的效果有差异,据Cabras等^[39,40]报道,晒干的杏干中联苯菊酯、二噻磷、异菌脲、伏杀硫磷、腐霉利等农残,以及晒干的葡萄干中苯氧喹啉残留明显比热炉烘干的低,其原因除了温度的差异外还可能是晒干过程中紫外线的照射加速了农药的降解,并且开放的环境有利于农残的挥发。但不同性质的农药对上述条件的响应效果可能有很大差异,如葡萄干中的异菌脲和腐霉利,烘干产品中的农药残留含量分别为0.81和1.58mg/kg,显著低于晒干的2.79和2.42mg/kg^[41]。

果汁浓缩也是一种脱水过程,可能导致某些农残的增加,常压浓缩因为伴随较高的温度而有可能加速某些农药的降解,但这种处理会破坏果汁中的营养成分,商业生产上不常用,一般的浓缩方法是真空加热。另外,膜分离如反渗透也逐渐应用于果汁浓缩,但目前利用该技术控制果汁中农残的研究尚未见报道。

3 发酵

发酵对农药残留影响的研究多集中在葡萄酒酿造过程,也就是乙醇发酵过程。葡萄汁浸提时会产生轻

度发酵,一部分研究者认为该过程能明显降低多数农药含量^[42],但甲硫威以及一些有机磷农药如毒死蜱、杀扑磷、啶硫磷和甲基对硫磷等并无显著变化^[43,44]。由于大多数农药易溶于酒精,而葡萄汁的浸提会发酵产生一定的酒精,因此其汁液中农残含量可能会升高;但浸提的同时会产生大量悬浮物,对农药具有很强的吸附作用,致使残留在浸提液中的农药含量有可能降低。水果经过完整的发酵过程会显著降低其农药残留含量,如葡萄经过深度发酵之后,酒中的氯苯嘧啶醇和毒死蜱含量与发酵前相比,分别降低了 72% 和 100%^[42],且后发酵的效果可能要优于前发酵^[45]。

Cabras 和 Angioni^[46] 曾综述了葡萄酒过程对农药残留的影响。葡萄发酵汁液的 pH 值一般在 2.7~3.8 之间,在此条件下多种农药均发生降解。另外,农药残留与酵母菌还存在相互作用,酵母菌能够降解菊酯类农药,而有些农药残留对酵母菌生长产生抑制或促进作用。研究表明^[46],在一定情况下,某些农药能促进克勒克氏酵母菌(*Kloeckera apiculata*) 生长繁殖,提高酒精含量;啉菌酯和啉霉胺等杀菌剂对酒精发酵或苹果酸-乳酸发酵没有影响,而三氯杀螨醇在一定程度上可抑制苹果酸-乳酸发酵^[47]。此外,葡萄酒还涉及澄清和陈酿过程,也可去除部分农残。因此,在成品酒中仅能检出极少数几种农药或代谢物^[46]。

发酵在水果加工中还有很多用途,如醋酸发酵、乳酸发酵以及水果腌制,但这些发酵过程对农药残留的影响研究目前还处于空白阶段。

3 小结及展望

3.1 一般来讲,水果经过一系列加工过程,会伴随着各种复杂的物理、化学以及生物学变化,其终端产品中的农药残留会显著降低。Chavarri 等^[16] 认为经过联合工序处理之后的大多数水果制品是安全的;但一些单元加工过程如干燥脱水和浓缩,容易导致农药残留含量的增加;另外,某些加工条件会导致一些低毒农药转化或降解为毒性较强的代谢产物,其危害必须引起足够的重视。水果副产品是水果加工的重要组成部分,具有很大的市场,但是有关副产品加工过程中农药残留的动态变化和控制研究还相当不足,鉴于副产品中农残的富集效应及其在食物链中的重要位置,该领域的研究还亟待加强。

3. 对各种单元操作而言,去皮是最简单而且最为有效的去除农药残留的方式,但并不是所有的水果都能去皮加工,而且去皮也会损失相当一部分营养成分。

所以清洗、灭菌以及榨汁、过滤、干燥、发酵等环节对去除水果中农药残留则显得尤为重要。然而就商业化生产来说,一般不会单独设立去除农药残留步骤,从可操作性上来说,清洗和灭菌环节易于调控。因此,应加强加工过程对大宗水果制品中农药残留的影响及其控制技术研究,优化确定加工工艺及技术参数,从而为果品高效安全加工提供合理依据。

3.3 新技术的应用,是今后果品农残控制领域研究进一步发展的强大动力。如光催化降解是治理环境污染的重要手段,在果脯、果汁、果酒等果品加工中也具有较好的应用前景;“生物降解”是近年新发展的农药残留降解技术,具有高效、安全、成本低等优势,但涉及水果加工过程的研究和应用还处于空白。另外,随着分子生物学、基因工程、酶工程等前沿学科的发展,这类新技术在水果加工过程对农药残留控制中的交叉应用,无疑是极具挑战性的研究领域。

参考文献:

- [1] 邵承斌, 谭冬梅. 果蔬农药残留检测技术与降解研究进展. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2006, 23(1): 29~ 34
- [2] 李建强, 吉玉英. 农药残留状况研究. 唐山师范学院学报, 2005, 27(2): 14~ 17
- [3] Kontou S, Tsipi D, Tzia C. Kinetics of Maneb degradation during thermal treatment of tomatoes. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2004, 52: 1212~ 1219
- [4] Holland P T, Hamilton D, et al. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. Pure & Applied Chemistry, 1994, 66: 335~ 356
- [5] Sala C, Fort F, et al. Fate of some common pesticides during vinification process. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1996, 44: 3668~ 3671
- [6] Boulaid M, Aguilera A, et al. Effect of household processing and unit-to-unit variability of pyrifenoxy, pyridaben, and tralomethrin residues in tomatoes. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2005, 53: 4054~ 4058
- [7] 官 斌, 刘 娟, 袁东星. 不同洗涤方法对黄瓜中有机磷农药的去除效果. 环境与健康杂志, 2006, 23(1): 52~ 54
- [8] 曾令琴, 陈 芳, 等. 臭氧水降解苹果表面有机磷农药的研究. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 16~ 19
- [9] Will F, Kr ger E. Fungicide residues in strawberry processing. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1999, 47: 858~ 861
- [10] Celik S, Kunc S, Asan T. Degradation of some pesticides in the field and effect of processing. Analyst, 1995, 120: 1739~ 1743
- [11] Cabrera H A P, Menezes H C, et al. Evaluation of residual levels of benomyl, methyl parathion, diuron, and vamidothion in pineapple pulp and bagasse (smooth cayenne). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 5750~ 5753
- [12] Balinova A M, Rositsa I, et al. Effects of processing on pesticide residues in peaches intended for baby food. Food Additives and Contaminants, 2006, 23: 895~ 901

- [13] Elkins E R. Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1989, 72: 533~ 535
- [14] Krol W J, Arsenault T L, et al. Reduction of pesticide residues on produce by rinsing. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2000, 48: 4666~ 4670
- [15] Ozbey A & Uygun U. Behaviour of some organophosphorus pesticide residues in peppermint tea during the infusion process. *Food Chemistry*, 2007, 104(1):237~ 241
- [16] Chavari M J, Herrera A & Ari o A. The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 2005, 40: 205~ 211
- [17] Rasmussen R R, Poulsen M E & Hansen H C B. Distribution of multiple pesticide residues in apple segments after home processing. *Food Additives and Contaminants*, 2003, 20: 1044~ 1063
- [18] Marshall W D. Preprocessing oxidative washes with alkaline hypochlorite to remove ethylenebis (dithiocarbamate) fungicide residues from tomatoes and green beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1982, 30, 649~ 652
- [19] Radwan M A, Abu-Elamayn M M, et al. Residual behaviour of profenofos on some field-grown vegetables and its removal using various washing solutions and household processing. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43:553~ 557
- [20] Abu-Arab A A K. Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry*, 1999, 65: 509~ 514
- [21] Pugliese P, Molt J C, et al. Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after non-toxic washing treatments. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1050:185~ 191
- [22] Ong K C, Cash J N, et al. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce. *Food Chemistry*, 1996, 55(2) :153~ 160
- [23] Hwang E S, Cash J N, et al. Postharvest treatments for the reduction of mancozeb in fresh apples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49 (3):3127~ 3132
- [24] Hwang E S, Cash J N, et al. Degradation of mancozeb and ethylenethiourea in apples due to postharvest treatments and processing. *Journal of Food Science*, 2002, 67(9): 3295~ 3300
- [25] 许占位, 刘永建, 等. 二氧化氯对原料果农药残留的清除作用研究. *饮料工业*, 2006, 9(8): 18~ 21
- [26] 杨学昌, 王真, 等. 蔬菜水果农药残留处理的新方法. *清华大学学报(自然科学版)*, 1997, 37(9): 13~ 15
- [27] Bohner H F, Bradley R L. Comovity of chlorine dioxide used as sanitizer in ultrafiltration system. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74: 3348~ 3352
- [28] Baur P, Marzouk H, et al. Partition coefficients of active ingredients between plant cuticle and adjuvants as related to rates of foliar uptake. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 3659~ 3665
- [29] Alary J, Bescos D, et al. Laboratory simulation of captan residues degradation during apple processing. *Food Chemistry*, 1995, 54: 205~ 211
- [30] 郭亚萍, 高美须, 等. 用辐照技术保障预制食品的安全与质量. *核农学报*, 2005, 19(3): 232~ 235
- [31] 傅俊杰, 冯凤琴. 猕猴桃辐照保鲜效果的研究. *核农学报*, 2003, 17(5): 367~ 369
- [32] L pine F L. Effects of ionizing radiation on pesticides in a food irradiation perspective: a bibliographic review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39: 2112~ 2118
- [33] 陈梅红, 张艳, 程淑华. 电离辐射降解农药残留研究. *宁夏农林科技*, 1999, (2): 44~ 45
- [34] Burchat C S, Ripley B D, et al. The distribution of nine pesticides between the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. *Food Additives and Contaminants*, 1998, 15: 61~ 71
- [35] Athanasopoulos P E, Pappas C. Effects of fruit acidity and storage conditions on the rate of degradation of azinphos methyl on apples and lemons. *Food Chemistry*, 2000, 69(1): 69~ 72
- [36] Fernandez M J, Oliva J, et al. Effects of clarification and filtration processes on the removal of fungicide residues in red wines (Var. Monastrell). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 6156~ 6161
- [37] Nagayama T. Decrease in organic solvent extractable ethion by grapefruit pectin during processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(12): 4856~ 4860
- [38] Cabras P, Angioni A, et al. Residues of some pesticides in fresh and dried apricots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45: 3221~ 3222
- [39] Cabras P, Angioni A, et al. Pesticide residues on field-sprayed apricots and in apricot drying processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46: 2306~ 2308
- [40] Cabras P, Angioni A, et al. Fate of quinoxifen residues in grapes, wine, and their processing products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 6128~ 6131
- [41] Cabras P, Angioni A, et al. Pesticide residues in raisin processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46: 2309~ 2311
- [42] Navarro S, Oliva J, et al. Evolution of chlorpyrifos, fenarimol, metalaxyl, penconazole, and vinclozolin in red wines elaborated by carbonic maceration of monastrell grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 3537~ 3541
- [43] Miller F K, Kiigemagi U, et al. Methiocarb residues in grapes and wine and their fate during vinification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1985, 33: 538~ 546
- [44] Cabras P, Garau V L, et al. Fate of some insecticides from vine to wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43: 2613~ 2615
- [45] Soleas G J, Goldberg D M. Potential role of clarifying agents in the removal of pesticide residues during wine production and their effects upon wine quality. *Journal of Wine Research*, 2000, 11 (1): 19~ 34
- [46] Cabras P, Angioni A. Pesticide Residues in grapes, wine, and their processing products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(4): 3023~ 3026
- [47] Ruediger G A, Pardon K H, et al. Fate of pesticides during the winemaking process in relation to malolactic fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 3023~ 3026