

苹果汁中溴氰菊酯残留的大孔树脂吸附分离^{*}

高振鹏 岳田利 袁亚宏 王 蕾

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 为去除苹果汁中残留的溴氰菊酯,利用大孔吸附树脂对苹果汁中溴氰菊酯的吸附性能及参数进行了研究。通过树脂吸附溴氰菊酯的静态吸附试验,对大孔吸附树脂进行了筛选,同时,在动态吸附试验的基础上,对最佳吸附动态条件进行了优化,结果表明:LS-803型树脂对溴氰菊酯的吸附能力最强,其静态吸附时间为100 min;通过正交试验确定了LS-803型树脂较佳的动态吸附条件为:温度20℃、苹果汁质量浓度110 g/L、流速4 mL/min。

关键词: 溴氰菊酯残留 苹果汁 大孔吸附树脂 吸附分离 正交试验

中图分类号: TS255.44; TQ453.2⁺92; TQ028.1⁺5 **文献标识码:** A

Separation of Deltamethrin Residue in Apple Juice with Macroporous Adsorption Resin

Gao Zhenpeng Yue Tianli Yuan Yahong Wang Lei

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

With the aim to remove deltamethrin residue in apple juice, the techniques of separating deltamethrin in apple juice with macroporous adsorption resin were studied. Through static adsorption experiment, the macroporous adsorption resins were screened. Based on dynamic adsorption study, the separation condition was optimized. The result showed that the LS-803 resin had the strongest absorption capacity for deltamethrin residue in apple juice. The static absorption balance time of the LS-803 resin was 100 min. The optimized condition was obtained as temperature 20℃, the concentration of apple juice 110 g/L, and flow rate 4 mL/min.

Key words Deltamethrin residue, Apple juice, Macroporous adsorption resin, Adsorption separation, Orthogonal experiment

引言

溴氰菊酯是拟除虫菊酯类杀虫剂中使用最广泛的一种,是一种广谱、高效、低残留的仿生杀虫剂^[1]。研究表明溴氰菊酯能干扰生物体内分泌生理,造成内分泌失调,可能危害生殖机能,并有致畸、致癌作用^[2]。由于溴氰菊酯的高效杀虫效果,苹果种植过程中也大量使用这种农药,导致以苹果为原料生产的浓缩苹果汁农药残留问题突出,因此,控制

苹果加工过程,解决农药残留含量超标问题,是确保果汁安全生产的关键因素之一^[3]。

大孔吸附树脂具有吸附性和筛选性,理化性质稳定,不溶于酸、碱及有机溶剂,对有机物选择性好,不受无机盐等离子和低分子化合物的影响^[4],近年来在环保、医药、食品加工等领域应用很广泛。大孔树脂的优点是品种多、比表面积大、吸附力强、选择性高,可用于多种有效成分或有效部位的分离纯化^[5]。

收稿日期:2008-07-02 修回日期:2008-10-30

^{*} “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAK02A24、2006BAK02A18)、2005年教育部优秀人才支持计划资助项目、陕西省攻关项目(2008K08-04)和陕西省科技创新工程重大专项(2008ZDKG-04)

作者简介:高振鹏,讲师,主要从事食品工程技术开发及安全控制研究, E-mail: gzp1988@yahoo.com.cn

通讯作者:岳田利,教授,博士生导师,主要从事食品生物技术和高新技术研究, E-mail: ytl6503@163.com

本文利用树脂法吸附苹果汁中残留的溴氰菊酯农药以制备安全的苹果浓缩汁,并探求合理的工艺路线,为解决苹果浓缩汁农药残留问题提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 农药

溴氰菊酯:拜耳作物科学(中国)有限公司生产。

1.1.2 苹果汁

浓缩苹果汁:陕西恒兴果汁饮料有限公司提供,可溶性固形物含量 70.2°Brix,透光率 98.6%,总酸含量(以苹果酸计)1.21%,甲胺磷、溴氰菊酯未检出。

1.1.3 树脂

本试验所用 7 种大孔吸附树脂的类型及特点如表 1 所示。

表 1 大孔吸附树脂的类型及特点

Tab.1 Types and characteristics of resins

型号	极性	外观	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
H103	非极性	深棕色球状颗粒	1 000~1 100
H1020	非极性	棕褐色至黑色球状颗粒	700~1 000
NKA-II	极性	红棕色不透明球状颗粒	160~200
LS-800	弱极性	白色不透明球状颗粒	600
LS-803	非极性	红棕色不透明球状颗粒	1 200
LS-806	弱极性	米黄色不透明球状颗粒	700
LS-306	非极性	白色半透明球状颗粒	650~700

1.1.4 试验试剂

乙醇,盐酸,氢氧化钠,均为分析纯。

1.2 试验仪器与设备

JA2003 型电子天平(上海精密仪器厂);HH-6 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);PHS-3C 型酸度计(上海虹益仪器厂);723 型紫外分光光度计(上海江仪仪器有限公司);手持糖度计(泉州光学仪器厂);SBS-160 型数控计滴自动部分收集器(上海青浦沪西仪器厂);DHL-A 实验型恒流泵(上海青浦沪西仪器厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 供试苹果汁的制备

将浓缩苹果汁稀释至相应浓度(可溶性固形物含量),在稀释果汁中加入溴氰菊酯至质量浓度为 10 mg/L。

1.3.2 试验指标检测方法

可溶性固形物含量:依据 GB/T 12143.1—1989 采用手持糖量计法测定。吸光度:依据 QB/T 1687—1993 用 723 型紫外分光光度计在波长为

420 nm 处测定。透光率:依据 QB/T 1687—1993 用 723 型紫外分光光度计在波长为 625 nm 处测定。pH 值:依据 NY82.7—1988 采用酸度计法测定。

溴氰菊酯含量:依据 NY/T 761.2—2004 测定。色谱柱:预柱,1.00 m,0.25 mm 内径,脱活石英毛细管柱。分析柱 A:100% 聚甲基硅氧烷(DB-1 或 HP-1)柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm 。分析柱 B:50% 聚苯基甲基硅氧烷(DB-17 或 HP-50+)柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm 。温度:进样口温度 200℃,检测器温度 320℃,柱温 150℃(保持 2 min),以 6℃/min 升温至 270℃(保持 8 min,测定溴氰菊酯含量保持 23 min)。气体及流量:载气为氮气,纯度 99.999%,流量为 1 mL/min。进样方式:分流进样。样品一式两份,由双塔自动进样器同时进样。

1.3.3 树脂预处理

H103、H1020、NKA-II 3 种树脂需先用体积分数 95% 乙醇浸泡 24 h,使树脂充分溶胀。湿法装柱,用 95% 的乙醇以 2 BV/h 的流速通过树脂层,洗至流出液加去离子水不变白色浑浊为止。用去离子水以同样流速洗净乙醇。将体积分数 5% HCl 溶液以 4~6 BV/h 流速通过树脂层,并浸泡 2~4 h,而后用去离子水以同样流速洗至中性。再用质量分数 2% 的 NaOH 以 4~6 BV/h 的流速进行碱洗,用去离子水洗至中性即处理完毕。

LS-800、LS-803、LS-806 和 LS-306 等 4 种树脂无需预处理,只要保持其湿润不干柱即可。

1.3.4 树脂的筛选试验

首先测定吸附前预处理苹果汁中溴氰菊酯的含量、可溶性固形物含量、pH 值、吸光度及透光率的原始数据,然后量取已处理好的 7 种树脂各 15 mL,分别放置于 7 个 500 mL 的具塞三角瓶中,加处理苹果汁 450 mL,每 30 min 搅拌 1 次,持续 3 h,然后静置 24 h,使其达到饱和吸附,依法测定吸附后溶液的溴氰菊酯含量、可溶性固形物含量、pH 值、吸光度及透光率。以吸附前测定的预处理苹果汁各项指标为对照进行分析,各树脂对溴氰菊酯吸附率的计算公式为^[6]

$$P_1 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 P_1 ——静态吸附率,%

C_0 、 C ——取样前、后苹果汁中溴氰菊酯的质量浓度,mg/L

1.3.5 静态吸附试验

按照 GB2763—2005 食品中农药最大残留量的规定,梨果类水果中溴氰菊酯残留限量为 0.1 mg/kg。为了保证每次取样后剩余样品中残留

的溴氰菊酯能满足树脂对其吸附,本试验准确量取筛选出的较佳树脂 LS-803 型 15 mL,转移到 500 mL 三角瓶中,向三角瓶中加入 450 mL 质量浓度为 110 g/L 的苹果汁,每 30 min 搅拌 1 次,并且每隔 20 min 取样 30 mL,于室温中放置 2 h,共取得样品 6 个^[7]。以静态吸附率为纵坐标、吸附时间为横坐标作 LS-803 型树脂的静态吸附曲线。

1.3.6 动态吸附试验

准确量取 15 mL LS-803 型树脂,并将其装入交换柱中,先使果汁以一定的流速流经交换柱,以一定时间间隔分批收集流出液,测定果汁流出液中溴氰菊酯的含量,以流出液中的吸附率对吸附时间作 LS-803 型树脂的动态吸附曲线。吸附率计算公式为

$$P_2 = \frac{C'_0 - C'}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 P_2 ——动态吸附率, %

C'_0 ——上柱前苹果汁中溴氰菊酯的质量浓度, mg/L

C' ——收集液平均质量浓度, mg/L

1.3.7 正交试验

在单因素的基础上,根据选出的较佳流速、浓度(可溶性固形物质量浓度)和温度,确定合适的水平值。在该水平值下进行正交试验,选出最优条件组合。

2 结果与分析

2.1 树脂的筛选

选择大孔吸附树脂既要看树脂的比表面积,又要看其对果汁中溴氰菊酯吸附量。本试验选择 LS-800、LS-803、LS-806、LS-306、H103、H1020、NKA-II 等 7 种树脂,按照 1.3.4 节的方法,分别测定吸附前后苹果汁中可溶性固形物含量、pH 值、吸光度、透光率、农残量,并计算吸附率,同时对测定值进行方差分析,考察它们对苹果汁中溴氰菊酯的吸附效果,试验结果如表 2 所示。表中结果为平均值,大写字母表示 1% 以下的显著性差异检验,相同字母表示差异不显著,不同字母表示差异显著,以下各表中字母标示意义皆相同。

表 2 不同型号树脂吸附后苹果汁的理化指标

Tab. 2 Physical and chemical indexes of apple juice after separation by different resins

型号	可溶性固形物含量 /°Brix	pH 值	吸光度	透光率 /%	吸附后农药残留 质量浓度/mg·L ⁻¹	吸附率/%
LS-800	10.4 ^{BC}	4.78 ^B	0.038 ^B	98.1 ^{BC}	8.130 ^B	18.70
LS-803	10.6 ^{BC}	6.75 ^A	0.017 ^D	99.1 ^A	2.440 ^E	75.60
LS-806	10.7 ^B	5.94 ^{AB}	0.026 ^C	98.7 ^{AB}	2.968 ^{DE}	70.32
LS-306	10.2 ^{BC}	5.47 ^{AB}	0.029 ^C	98.3 ^{BC}	3.960 ^{CD}	60.40
H103	10.1 ^C	6.33 ^A	0.024 ^C	98.8 ^{AB}	2.508 ^E	74.92
H1020	10.4 ^{BC}	5.24 ^{AB}	0.031 ^C	98.6 ^{ABC}	4.490 ^C	55.10
NKA-II	10.3 ^{BC}	4.97 ^{AB}	0.042 ^B	98.6 ^{ABC}	5.184 ^C	48.16
空白	11.3 ^A	4.61 ^B	0.059 ^A	97.9 ^C	10.000 ^A	

由表 2 可以看出,7 种型号的树脂对苹果汁中可溶性固形物含量、pH 值、吸光度和透光率都有不同程度的影响,其中苹果汁吸附前、后可溶性固形物含量和吸光度有显著差异。在 1% 极显著水平下,7 种树脂对苹果汁中溴氰菊酯吸附前、后的农残量存在显著差异,而且 7 种树脂之间也同时存在显著差异,其中 LS-803 型树脂和 H103 型树脂吸附后的农残量与空白存在较大的显著性差异。7 种树脂对苹果汁的吸光度都有不同程度的降低,其中 LS-803 型树脂对苹果汁中的吸光度影响最大,对溴氰菊酯的吸附率最高。综合分析,选择 LS-803 型树脂作为试验用交换树脂。

2.2 溴氰菊酯在 LS-803 型树脂上的静态吸附试验

测定样品中农药残留含量,计算吸附率,试验结果如图 1 所示。

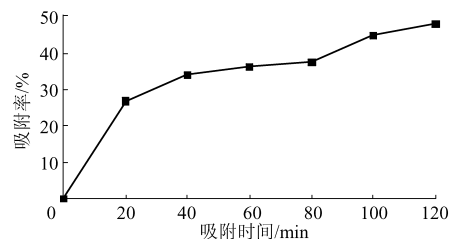


图 1 LS-803 型树脂对苹果汁中溴氰菊酯的吸附率曲线

Fig. 1 Curve of the resin LS-803 absorption ratio to deltamethrin

由图 1 可以看出,随着吸附时间的延长树脂对溴氰菊酯农药的吸附率明显增大,然后趋向饱和。40 min 后吸附率增加缓慢,80 min 后吸附率又有上升趋势,100 min 后吸附率上升趋势平缓。这可能是由于树脂吸附溴氰菊酯的同时,也吸附了其他的成分,当吸附时间超过 80 min 后,溴氰菊酯部分替换

了其他成分,使其他成分游离出来,导致溴氰菊酯的吸附率再次上升。试验发现,当吸附时间达到120 min时苹果汁的品质如色值等下降较快。为了保证产品的品质,确定100 min作为树脂吸附溴氰菊酯的较佳静态吸附时间,其静态吸附率为44.70%。

2.3 溴氰菊酯在LS-803型树脂上的动态吸附试验

2.3.1 流速

准确量取LS-803型树脂15 mL,装入交换柱($\Phi 10$ mm,250 mm)中。操作温度为23℃,苹果汁可溶性固形物质量浓度为110 g/L,使果汁分别以3、5、7 mL/min的流速流经树脂柱,收集流出液,测定其农药残留含量,计算吸附率,其试验结果如图2所示。

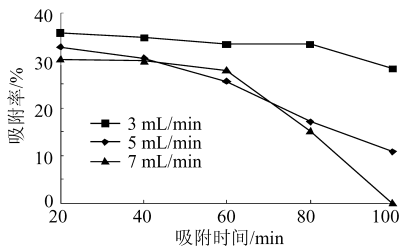


图2 不同流速下LS-803型树脂的动态吸附曲线

Fig.2 Dynamic absorption curves of resin LS-803 under different flow velocity of eluent

由图2可以看出,流速对农药残留的吸附分离影响较大,流速越低,吸附率下降较平缓。流速为5 mL/min和7 mL/min的吸附曲线相近,在60 min以后,吸附率下降较快;流速为3 mL/min时树脂对果汁中农药的吸附效果最佳,吸附率下降平缓,有利于农药残留的去除。原因在于流速主要影响溴氰菊酯向树脂内表面扩散的速度,如果流速过快被吸附的溴氰菊酯来不及扩散到树脂的内表面,就会提前流出,造成吸附率下降得较快^[8]。为了更好地去除苹果汁中溴氰菊酯农药残留,本试验确定较佳流速为3 mL/min。由图2还可以看出,在3 mL/min的果汁流速曲线上,20~80 min范围内,农药残留的吸附率下降较平缓,说明树脂吸附果汁中残留农药的吸附率比较稳定,在80 min以后,残留农药的吸附率变化趋势下降稍快,说明树脂吸附果汁中残留农药的吸附量趋于饱和,因此,80 min为3 mL/min果汁流速的较佳控制时间。

2.3.2 质量浓度

准确量取LS-803型树脂15 mL,装入交换柱($\Phi 10$ mm,250 mm)中。操作温度为23℃,选取质量浓度分别为110、180、250 g/L的苹果汁,使苹果汁以3 mL/min的流速流经树脂柱,收集流出液,测定苹果汁中农药残留量,计算吸附率,试验结果如

图3所示。

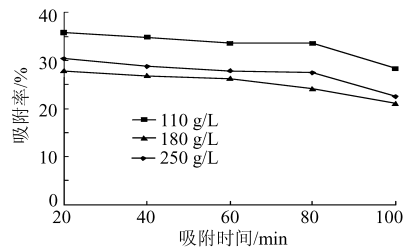


图3 不同苹果汁质量浓度下LS-803型树脂的动态吸附曲线

Fig.3 Dynamic absorption curves of resin LS-803 under different apple concentration

由图3可以看出,果汁质量浓度对残留农药的吸附率影响较大,质量浓度为110 g/L的苹果汁在第20 min时,其吸附率为35.86%;质量浓度为180、250 g/L的苹果汁在第20 min时,其吸附率分别为27.84%、30.38%。果汁质量浓度越大,始漏点出现的越早,果汁质量浓度过高将影响到树脂对果汁中残留农药的分离性能。在图3中,质量浓度为110 g/L的苹果汁中残留农药的吸附率明显高于质量浓度为180、250 g/L的苹果汁。综合考虑,当苹果汁质量浓度为110 g/L时树脂对果汁中农药的吸附效果最佳,因而本试验选择与原果汁质量浓度相近的110 g/L作为较佳的过柱质量浓度。另外,由图3还可以看出,质量浓度为110 g/L的苹果汁,收集液在20~80 min范围内,农药残留的吸附率下降平缓,超过80 min,农药残留的吸附率下降较快,因此,80 min为110 g/L果汁的较佳控制时间。

2.3.3 温度

准确量取LS-803型树脂15 mL,装入交换柱($\Phi 10$ mm,250 mm)中。选取可溶性固形物质量浓度为110 g/L的苹果汁,使果汁分别在23、35、47℃的温度下以3 mL/min的流速流经树脂柱,收集流出液,测定其农药残留,计算吸附率,试验结果如图4所示。

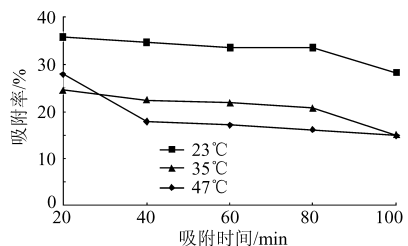


图4 不同温度下LS-803型树脂的动态吸附曲线

Fig.4 Dynamic absorption curves of resin LS-803 under different temperature

由图4可以看出,温度对残留农药的吸附率影响较大,23、35、47℃的果汁在第20 min时,其吸附率分别为35.86%、24.54%、27.82%。温度过高影

响到树脂对果汁中残留农药的吸附性能,温度越高树脂对溴氰菊酯的吸附率就较低。23℃的苹果汁中残留农药的吸附率明显高于35、47℃下农药残留的吸附率,原因在于吸附过程为放热过程,温度的变化对吸附效果的影响也很大,若温度过高,解吸速率加大,不利于吸附;而温度过低则吸附过程不能在短时间内达到平衡,吸附过程应保持适当的温度^[9]。当温度为23℃时树脂对苹果汁中农药的吸附效果较佳,综合考虑本试验确定较佳的吸附温度为23℃。

2.4 溴氰菊酯最佳吸附条件的优化

在单因素试验的基础上,综合考虑流速、质量浓度、温度对苹果汁中溴氰菊酯的吸附的交互影响,确定出较优水平,得到理想的苹果汁中溴氰菊酯的吸附工艺参数。为此,选择三因素三水平正交试验,正交试验安排与结果如表3、表4所示。

表3 正交试验因素水平

Tab.3 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	因素		
	温度 A/℃	质量浓度 B/g·L ⁻¹	流速 C/mL·min ⁻¹
1	20	80	2
2	23	110	3
3	26	130	4

由表4可知,影响树脂吸附苹果汁中溴氰菊酯的各因素主次顺序依次为温度、质量浓度、流速,吸附温度、果汁质量浓度对苹果汁中溴氰菊酯的吸附率有极显著影响($F = 158.07 > F_{0.01} = 99$ 、 $F = 133.46 > F_{0.01} = 99$),流速对苹果汁中溴氰菊酯的吸附率影响显著($F = 69.29 > F_{0.05} = 19$);最佳工艺条件组合为A₁B₂C₃,即温度20℃,质量浓度110 g/L,流速4 mL/min。为了验证所得结论的正确性,将正交试验中吸附率最高的3号和最佳组合条件进行苹果汁中溴氰菊酯吸附率的对照试验,吸附率分别为37.23%和44.14%,最佳组合条件下的农药吸

附率高于3号条件下的农药吸附率,说明正交试验优选出的吸附条件是正确的。

表4 L₉(3⁴)正交试验方案与结果

Tab.4 Design and results of L₉(3⁴) orthogonal experiment

试验序号	A	B	C	空列	吸附率/%
1	1	1	1	1	27.66
2	1	2	2	2	34.30
3	1	3	3	3	38.36
4	2	1	2	3	20.58
5	2	2	3	1	29.72
6	2	3	1	2	29.02
7	3	1	3	2	24.30
8	3	2	1	3	31.56
9	3	3	2	1	21.14
K ₁	100.32	72.54	88.24	78.52	
K ₂	79.32	95.58	76.02	87.62	
K ₃	77.00	88.52	92.38	90.50	
R	5.83	5.76	4.09	3.00	

3 结论

(1) 7种型号树脂对苹果汁中溴氰菊酯的吸附作用存在显著差异,对可溶性固形物质量浓度、pH值及透光率有不同程度影响,筛选出的LS-803型树脂对溴氰菊酯的吸附率最高,对吸光度的降低作用明显。

(2) LS-803型树脂对苹果汁中溴氰菊酯的静态吸附时间为100 min,根据静态吸附时间,当苹果汁中溴氰菊酯残留超标时,在果汁中加入一定量的LS-803型树脂吸附100 min即可去除苹果汁中超标的溴氰菊酯残留量。

(3) 通过正交试验确定了LS-803型树脂对苹果汁中溴氰菊酯的最佳动态吸附条件为:温度20℃、苹果汁质量浓度110 g/L、流速4 mL/min。

参 考 文 献

- 1 谢玉珍,宋长权,史玮,等. 溴氰菊酯农药在粮食中残留量分析方法的探讨[J]. 粮食储藏,2007,36(3):49~50.
Xie Yuzhen, Song Changquan, Shi Wei, et al. Study of determination of deltamethrin residues in grain[J]. Grain Storage, 2007,36(3):49~50. (in Chinese)
- 2 吴仲斯,黎海珊. 气相色谱法测定水中氯苯类化合物和溴氰菊酯[J]. 江汉大学学报:自然科学版,2008,36(1):36~37.
Wu Zhongsi, Li Haishang. Determination of chlorobenzenes and deltamethrin in water by gas chromatography[J]. Journal of Jianghan University: Natural Sciences, 2008,36(1):36~37. (in Chinese)
- 3 林竹光,金珍,马玉,等. 基质固相分散和GC-NCI-MS法分析果汁中拟除虫菊酯农药残留量[J]. 分析实验室,2006,25(10):86~91.
Lin Zhuguang, Jin Zhen, Ma Yu, et al. Multiresidue determination of pyrethroid pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006,25(10):86~91. (in Chinese)

- University of Aeronautics & Astronautics, 2003,35(6): 611~615. (in Chinese)
- 4 Karthik K, Ward Donald T. An intelligent flight director for autonomous aircraft[R]. Texas A & M University, AIAA2000-0168,2000.
 - 5 黄群,叶榛. 无人机虚拟现实仿真的设计与实现[J]. 计算机工程,2004,32(3):58~60.
Huang Qun, Ye Zhen. Design and realization of virtual reality simulation of UAV[J]. Computer Engineering, 2004,32(3): 58~60. (in Chinese)
 - 6 Bone Elizabeth, Bolkcom Christopher. Unmanned aerial vehicles: background and issues for congress, report RL31872[R]. Washington D C, USA: CRS, 2003.
 - 7 DeLa Cruz N, Ferrell P, Knopp J M, et al. Automated unmanned air vehicle (UAV) refueling[R]. University of California, San Diego, 2003.
 - 8 Wilson C K H, Rogers S, Wiesenberger S. The potential of precision maps in intelligent vehicles[C]//Proceedings of the IEEE International Conference on Intelligent Vehicles, Stuttgart, Germany, 1998: 419~422.
 - 9 Quddus M A, Ochieng W Y, Lin Zhao, et al. A general map matching algorithm for transport telematics applications[J]. GPS Solutions, 2003,7(3): 157~167.
 - 10 张小超,王一鸣,汪有祥,等. GPS技术在大型喷灌机变量控制中的应用[J]. 农业机械学报,2004,35(6): 102~105, 123.
Zhang Xiaochao, Wang Yiming, Wang Youxiang, et al. Application and study on GPS technology for irrigation system [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2004,35(6): 102~105, 123. (in Chinese)
 - 11 Yeh, Chung-Kee, Ying-Tar Liao. Development of a GPS - operated sprayer-spraying at a destined field and by a fixed flow rate[C]// Proceedings of International Symposium on Automation and Mechatronics of Agricultural and Bioproduction Systems, 2002: 344~349.
 - 12 刘光,刘小东. 地理信息系统二次开发实例教程[M]. 清华大学出版社,2004:94~96.
 - 13 Barrows G L. Cellular neural networks and their applications[C]// Proceedings of the 2002 7th IEEE International Workshop, 2002: 498~506.
 - 14 苑严伟,张小超,张银桥,等. 农田粮食产量分布信息数字化研究[J]. 农业工程学报, 2006,22(9):133~137.
Yuan Yanwei, Zhang Xiaochao, Zhang Yinqiao, et al. Digitization of grain yield and distribution information in farmland [J]. Transactions of CASE, 2006,22(9):133~137. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 128 页)

- 4 黎海彬,李小梅. 大孔吸附树脂及其在天然产物研究中的应用[J]. 广东化工, 2005(3): 22~25.  
Li Haibin, Li Xiaomei. Application of macroporous adsorbing resins in natural products research[J]. Guangdong Chemical Industry, 2005(3): 22~25. (in Chinese)
- 5 王跃生,王洋. 大孔吸附树脂研究进展[J]. 中国中药杂志,2006,31(12):961~965.  
Wang Yuesheng, Wang Yang. Research advances of macroporous resin research[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2006,31(12):961~965. (in Chinese)
- 6 高振鹏,岳田利,袁亚宏,等. 无色高果糖浓缩苹果汁生产工艺试验[J]. 农业机械学报,2008,39(2):81~84.  
Gao Zhenpeng, Yue Tianli, Yuan Yahong, et al. Study on the production technology of colorless and high fructose content concentrated apple juice [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008, 39 (2): 81 ~ 84. (in Chinese)
- 7 易建华,朱振宝,常玉华,等. 苹果汁中果酸(苹果酸)的分离[J]. 食品科技,2003(12):17~20.  
Yi Jianhua, Zhu Zhenbao, Chang Yuhua, et al. Separation of fruit acid (malic acid) in apple juice[J]. Food Science and Technology, 2003(12):17~20. (in Chinese)
- 8 黄阿根,董瑞建,谢凯舟. 茶树花多酚大孔树脂纯化工艺研究[J]. 农业工程学报,2007,23(9):239~245.  
Huang Agen, Dong Ruijian, Xie Kaizhou. Purification technology of polyphenols from tea flower with macroporous absorbent resin[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007,23(9):239~245. (in Chinese)
- 9 潘廖明,姚开,贾冬英,等. 大孔树脂吸附大豆异黄酮特性的研究[J]. 食品与发酵工业,2003,29(5):15~18.  
Pan Liaoming, Yao Kai, Jia Dongying, et al. Absorption properties of macroporous resin for soybean isoflavones[J]. Food and Fermentation Industries, 2003,29(5):15~18. (in Chinese)