

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.01.014

文章编号:2095-6002(2015)01-0075-04

引用格式:绳以健,沈灿铎,耿占辉,等. 新型果蔬深度清洁处理技术研究[J]. 食品科学技术学报,2015,33(1):75-78.



SHENG Yijian, SHEN Canduo, GENG Zhanhui, et al. Study of new deep cleaning processing technology of fruits and vegetables[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015,33(1):75-78.

新型果蔬深度清洁处理技术研究

绳以健¹, 沈灿铎¹, 耿占辉¹, 万璐明^{2,*}

(1. 总后勤部军需装备研究所, 北京 100010; 2. 北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要: 鉴于目前果蔬农药残留的实际情况,阐述了果蔬清洁处理的必要性,分析了果蔬清洁处理技术现状及应用情况,结合国内典型产品技术特点查找不足,针对性地开展了果蔬“深度”清洁处理技术研究,提出了一套完整的工程设计方案并进行了试验验证,为食品安全探索了新思路。

关键词: 果蔬;深度清洁处理;微纳米气泡;光催化氧化

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

随着先进农业种植技术的推广,品种丰富的水果蔬菜已经成为人们日常生活中的“座上宾”,它对改善人们生活质量、提高人们健康水平起到了重要作用。近年来,人们越来越关注果蔬的食用安全问题,但果蔬表面的农药残留一直没有得到很好的解决^[1-6]。农药残留一般指农药原体、有毒代谢物、降解物和杂质等^[7-8],而采用简单水洗(比如手洗)难以清除果蔬表面的农药残留^[9-10]。目前商业化洗菜机由于技术上的局限性和农药残留的复杂性,也很难彻底清除果蔬表面的农药残留,使得果蔬食用存在安全隐患^[11]。所以,开展果蔬深度清洁处理技术研究非常必要。

1 果蔬表面农残深度清洁处理技术方案与验证

为了验证农药残留清洗的效果,制定了果蔬表面农药残留深度清洗处理工艺流程,并进行了试验研究。

1.1 工艺流程

农药残留深度清洗工艺流程如图1,该流程由水泵、微纳米臭氧发生装置、水槽、光催化装置等设

备组成。其原理是将臭氧发生器产生的臭氧通过微纳米气泡发生器喷入水中形成微纳米臭氧气泡,通过微纳米臭氧气泡的强氧化作用,降解果蔬表面的农药。设备中布置的涌浪系统能够使水体翻腾,冲刷掉果蔬表面的污物。溶入水中的农药残留及臭氧氧化形成的有毒副产物等,在光催化产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)强氧化作用下得到分解。

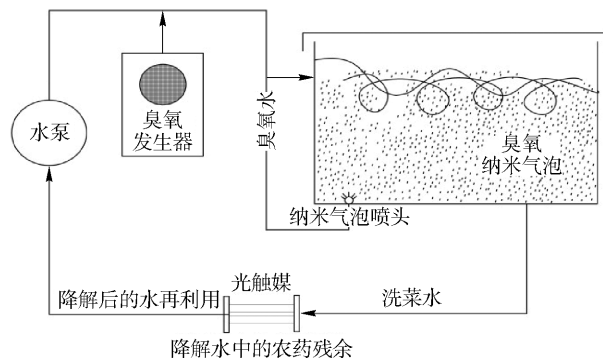


图1 果蔬深度清洗处理原理示意

Fig.1 Schematic of deep cleaning processing of fruits and vegetables

1.2 试验研究

为了验证上述方案的有效性,按照该工艺流程要求设计制造了一台新型果蔬清洗机。并对比不同

收稿日期:2014-09-02

作者简介:绳以健,男,教授级高级工程师,博士,主要从事食品机械及加工技术方面的研究;

* 万璐明,男,硕士研究生,研究方向为食品机械及加工技术。通信作者。

的清洗方法,依据国家相关标准检验蔬菜中的农药残留情况。

1.2.1 材料与方法

1.2.1.1 材料与试剂

农药:高效氯氰菊酯(4.5%),吡虫啉(天津汉邦),乐果。

果蔬:白菜、韭菜、黄瓜,均购于市场。

1.2.1.2 仪器与设备

MJB-200B 型臭氧水发生器(产臭氧量 15 g/h),北京山美水美环保高科技有限公司;MIC-DO3 型臭氧水浓度检测仪,深圳市逸云天电子有限公司;GC102AF 型气相色谱仪,上海仪电分析仪器有限公司;480 W 紫外灯,市售;UV-1800 型紫外分光光度计,北京瑞利科技有限公司。

1.2.1.3 试验方法

依据目前市场上果蔬农残的现状,选定浓度为 5 mL/kg 的农药喷洒蔬菜。喷药约 24 h 后将蔬菜去根,铺放在洁净的盆中待用。GC 条件:色谱柱 DB35MS, 25 m × 0.25 mm × 0.25 μm,在分析柱与汽化室之间接 1 m 长的预柱;初温 50 ℃,以 20 ℃/min 升至 120 ℃,再以 3 ℃/min 升至 280 ℃,停留 12 min;载气为高纯氮,恒流方式 1 mL/min;进样口温度 260 ℃;接口温度 250 ℃;不分流进样 1 min,进样 2 μL。

1.2.2 试验结果

采用清水手洗、普通臭氧清洗机和新型果蔬清洗机机洗等 3 种方法对被试蔬菜(白菜、黄瓜和韭菜)进行有代表性的不同农药残留清洗,清洗 20 min。

1.2.2.1 白菜农残试验结果

白菜表面 3 种不同农药经不同清洗方法的清洗率数值如图 2。从图 2 中可以看出,高效氯氰菊酯农残采用手洗的方法清洗率为 55.6%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 63%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 88.3%;乐果农残采用手洗的方法

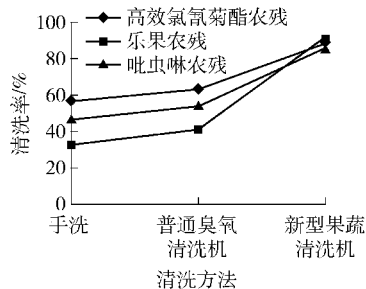


图 2 白菜表面农残清洗率

Fig. 2 Cleaning rate of pesticide residues on cabbage surface

清洗率为 32.6%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 40.7%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 91.7%;吡虫啉农残采用手洗的方法清洗率为 46.1%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 53.8%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 86.1%。

1.2.2.2 黄瓜农残试验结果

黄瓜表面 3 种不同农药经不同清洗方法的清洗率数值如图 3。从图 3 中可以看出,高效氯氰菊酯农残采用手洗的方法清洗率为 55.6%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 59.7%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 87.6%;乐果农残采用手洗的方法清洗率为 34.8%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 41.5%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 90.3%;吡虫啉农残采用手洗的方法清洗率为 56.7%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 65.5%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为 91.8%。

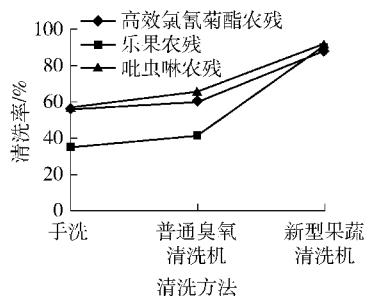


图 3 黄瓜表面农残清洗率

Fig. 3 Cleaning rate of pesticide residues on cucumber surface

1.2.2.3 韭菜农残试验结果

韭菜表面 3 种不同农药经不同清洗方法的清洗率数值如图 4。从图 4 中可以看出,高效氯氰菊酯农残采用手洗的方法清洗率为 44.7%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为 55.9%,采用新型果蔬清洗

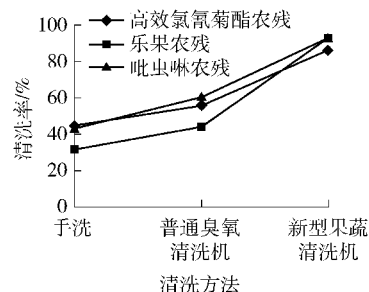


图 4 韭菜表面农残清洗率

Fig. 4 Cleaning rate of pesticide residues on leek surface

机的方法清洗率为86%;乐果农残采用手洗的方法清洗率为31.5%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为44.2%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为92.6%;吡虫啉农残采用手洗的方法清洗率为43.1%,采用普通臭氧清洗的方法清洗率为60.3%,采用新型果蔬清洗机的方法清洗率为93.1%。

2 果蔬清洗处理分析

2.1 农药清洗分析

由以上试验可以发现新型果蔬清洗机对果蔬表面农药残留问题解决效果最好,基本能达到90%左右;普通臭氧清洗效果次之,能去除一半左右的农药残留;手洗的方法最差,去除的农药残留不到一半。相对于普通臭氧清洗,手洗不全面,并且缺少了臭氧的消毒效果。新型果蔬清洗机相比与普通臭氧清洗还采用了微纳米臭氧气泡技术和光催化技术,清洗效果更好。

2.2 新型果蔬清洗机处理农残机理

新型果蔬清洗机对果蔬表面农药残留问题解决是从增强臭氧氧化效果和提高羟基自由基($\cdot\text{OH}$)浓度两方面达到的。

2.2.1 运用微纳米臭氧气泡技术增强臭氧氧化效果

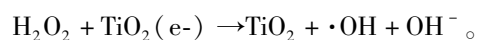
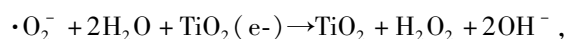
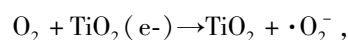
现有的臭氧清洗设备普遍采用臭氧大气泡,大气泡影响了臭氧的实际氧化效率。实际上,臭氧在水中的氧化过程是传质与化学反应同时进行的,在相同的气液流动速率条件下,气泡直径越小,单位面积气泡浓度就越大,相应气液界面越大,从而越有利于气液传质的效果^[12-14]。而且微纳米臭氧气泡具有庞大的数量、巨大的比表面积,其缓慢地上升速度大大增加了气液接触时间,有利于臭氧溶于水中,增加了水中的臭氧浓度。同时,微纳米气泡内部具有较大的压力,利用气泡破裂时界面消失、周围环境剧烈改变产生的化学能促使臭氧分解,产生更多的羟基自由基,增强臭氧氧化分解有机物的能力。因此,微纳米臭氧气泡在传质和化学反应两方面的共同作用提高了臭氧氧化农药的效果。

2.2.2 运用光催化技术增加羟基自由基浓度

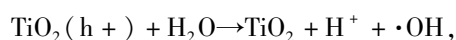
臭氧在常规剂量下可以有效降解多数农药^[15],但臭氧对有机氯农药氧化降解效率不高,对有机磷农药氧化降解时会产生比母体毒性更高的 oxon 形态的农药副产物,只有极强氧化能力的羟基自由基

($\cdot\text{OH}$)才能将其降解^[16]。虽然臭氧在碱性水体与 OH^- 反应也可以生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),但生成的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)有限。近几年来,光催化氧化法作为一种降解有机物的深度氧化技术发展迅速,即光催化剂在光照条件下能够有效产生高浓度的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),以达到强氧化降解农残的目的^[17]。

当光催化氧化法结合上述微纳米臭氧气泡法时,因微纳米臭氧气泡能够提高水中的溶解氧,吸附于催化剂表面上的氧是光生电子的主要俘获剂,是电子的有效接受体。臭氧还可氧化已经羟基化的产物,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),减少半导体光催化表面电子空穴对的简单复合率,大大提高反应速度。而且氧分子不仅参与还原反应,还是产生表面羟基的另一个来源^[18]。



同时, e^- 与氧的还原反应不仅生成表面光催化氧化反应所需的羟基自由基,还为空穴提供所需的 OH^- 。 OH^- 、水分子或有机物本身均可以充当光生空穴的俘获剂,空穴将 OH^- 和 H_2O 氧化产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是表面 $\cdot\text{OH}$ 的另一个来源。在不受 O_2 的影响下, TiO_2 表面 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率为 $6 \times 10^{11} \text{ ms}^{-1}$,反应式如下:



光催化氧化法结合微纳米臭氧气泡法能够提高羟基自由基($\cdot\text{OH}$)数量,增强对水中农药残留的降解效率。在果蔬清洗过程中,用循环水冲刷果蔬表面能将附着的农药残留溶进水中,农药残留被光催化氧化在水中分解,进一步提高了果蔬表面农药残留的清除效率,并且节约用水。

3 结束语

由于我国果蔬表面农药残留问题突出,加快开展相关技术研究迫在眉睫,这是确保食品安全的大事。新型果蔬清洗机机洗效果好,对于农药品种的清除效果无选择性,能够深度清除蔬菜表面农药残留,为农残的清洁处理提供了新思路新方法。

参考文献:

[1] 梁海韵,陈俊杰,徐琬坚,等.广州市部分市场蔬菜农

- 药残留调查[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(5): 457.
- [2] 董庆利, 徐斐, 苏展, 等. 上海市蔬菜中农药使用及残留情况调研分析[J]. 上海农业科技, 2009(1): 15–17.
- [3] 陈焕娟. 2006—2010 年某市蔬菜中农药残留情况分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(5): 1165–1167.
- [4] 温雅君, 高景红, 李玲, 等. 批发市场蔬菜农药残留调查及风险评估[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(33): 20543–20545.
- [5] 徐晶, 杨静, 张海霞, 等. 蔬菜中拟除虫菊酯类农药残留调查[J]. 北方园艺, 2012(15): 142–144.
- [6] 张慙, 袁吉泽, 毛培成. 我国出口果蔬食品农残控制现状及其发展趋势[J]. 江南大学学报: 人文社会科学版, 2011, 10(5): 111–115.
- [7] 韩礼, 侯亚西, 汪俊涵, 等. 不同清洗方式对生菜表面农药残留的降解效果[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(12): 76–79.
- [8] 童小麟, 邹伟. 欧盟新的茶叶农残标准分析与对策研究[J]. 检验检疫科学, 2009, 19(3): 56–59.
- [9] 李莉, 江树人, 刘丰茂. 蔬菜中农药残留的去除方法[J]. 农药, 2005, 44(8): 347–351.
- [10] 李俊凯, 雷贤兵, 包淑芳. 乐果在小白菜中的残留动态研究[J]. 湖北农学院学报, 2002, 22(4): 297–299.
- [11] 王琦. 果蔬农药残留降解技术研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2006.
- [12] 初里冰, 刑新会, 于安峰, 等. 微米气泡强化臭氧氧化的作用机理研究[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 622–625.
- [13] Chu Libing, Xing Xinhui, Yu Anfeng, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles[J]. Chemosphere, 2007(68): 1854–1860.
- [14] Chu Libing, Yan Sangtian, Xing Xinhui, et al. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation[J]. Chemosphere, 2008, 72: 205–212.
- [15] Dhillon B. Development and evaluation of systems for disinfection of durum wheat using ozone gas, ozonated water and acetic acid[D]. North Dakota: North Dakota State University, 2010.
- [16] 刘超, 强志民, 张涛, 等. 臭氧和基于臭氧的高级氧化工艺降解农药的研究进展[J]. 环境化学, 2011, 30(7): 1225–1235.
- [17] 葛湘锋. 高级光催化氧化技术处理有机磷农药废水的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
- [18] Stock N L, Peller J, Vinodgopal K, et al. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34(9): 37–39.

Study of New Deep Cleaning Processing Technology of Fruits and Vegetables

SHENG Yijian¹, SHEN Canduo¹, GENG Zhanhui¹, WAN Luming^{2,*}

(1. Quartermaster Equipment Institute of the General Logistics Department, Beijing 100010, China;

2. School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In view of the current actual situation of pesticide residues of fruits and vegetables, the necessity of fruits and vegetables cleaning was expounded. The status and application of the fruits and vegetables cleaning technology were analyzed. The inadequacy of the typical domestic products was found out according to their technical characteristics. The research of fruits and vegetables deep cleaning technology was pointedly carried out. Meanwhile, the complete set of engineering design was proposed and verified by testing. A new way was provided for ensuring food safety.

Key words: fruits and vegetables; deep cleaning processing; micro-nano bubbles; photocatalytic oxidation