



食品工业科技

Science and Technology of Food Industry

ISSN 1002-0306, CN 11-1759/TS



《食品工业科技》网络首发论文

题目: 臭氧技术对果蔬农残去除效果的研究进展
作者: 郭柏汝, 谢云飞, 于航, 姚卫蓉
DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020120111
网络首发日期: 2021-09-29
引用格式: 郭柏汝, 谢云飞, 于航, 姚卫蓉. 臭氧技术对果蔬农残去除效果的研究进展 [J/OL]. 食品工业科技. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020120111>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式 (包括网络呈现版式) 排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊 (光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊 (网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊 (网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物 (ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

作者简介：郭柏汝（1997-），女，硕士研究生，研究方向：食品质量与安全，E-mail: 6200112021@stu.jiangnan.edu.cn

*通讯作者：姚卫蓉（1970-），女，博士，教授，研究方向：食品安全与质量控制，E-mail: yaoweirongcn@jiangnan.edu.cn

臭氧技术对果蔬农残去除效果的研究进展

郭柏汝，谢云飞，于航，姚卫蓉*

（江南大学食品学院，江苏无锡 214122）

摘要：近年来，臭氧技术在降解农药残留方面表现出良好的效果，且不会对果蔬造成二次污染，被认为是一种绿色的处理技术，其应用方式主要有熏蒸法和浸泡法两种。本文结合近年来的研究成果，综述了臭氧气氛熏蒸法和臭氧水浸泡法降解果蔬中常见的多种农药的效果，以及对两种方法效果的对比；并介绍了影响臭氧作用效果的因素，包括气相温度和湿度、水温、臭氧气泡大小和 pH，以此为臭氧技术降解果蔬农残的实际应用提供理论指导。

关键词：臭氧，果蔬，农药残留，影响因素，食品安全

Progress in the Removal of Pesticide Residues from Fruits and Vegetables by Ozone Technology

GUO Bo-ru, XIE Yun-fei, YU Hang, YAO Wei-rong*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In recent years, ozone technology has shown good results in the degradation of pesticide residues, and is considered a green treatment technology as it does not cause secondary pollution to fruits and vegetables. Its application methods are mainly fumigation and immersion. This paper reviews the effects of ozone atmosphere fumigation and ozone water immersion on the degradation of many pesticides commonly found in fruits and vegetables, and the comparison of the two methods, and introduces the factors affecting the effect of ozone, including gas-phase temperature and humidity, water temperature, ozone bubble size and pH.

Key words: Ozone ; fruits and vegetables ; pesticide residues ; influencing factors ; food safety

中图分类号：TS207.7 文献标志码：A

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020120111

中国统计年鉴 2019 中指出，我国人均果蔬消费总量达 148.2kg，已超过粮食类人均消费的 127.2 kg，果蔬类食物成为第一大消费食物。而我国作为果蔬生产和消费大国，果蔬农药残留状况却不容乐观。2018 年，中国食品药品检定研究院对蔬菜水果进行的监督抽查的结果显示，在抽查的 2077 批次 16 类蔬菜中，检出不合格样品 68 批次，菠菜、芹菜、普通白菜的不合格原因主要是毒死蜱超标，韭菜的不合格原因主要是腐霉利超标^[1]；在抽查的 1549 批次水果中，检出不合格样品 39 批次，柑橘类水果的合格率偏低，不合格原因主要是丙溴磷、三唑磷等农药残留超标^[2]。并且，农药残留超标也是影响我国农产品如茶叶、果蔬等出口至日本和欧盟等国的重要因素^[3]。

臭氧分子是由三个氧原子构成，具有强氧化性，臭氧气体的稳定性高于臭氧溶液，臭氧在 20℃的水中的溶解度为 12.07 mg/L，在水中能与水分子作用产生羟基自由基，同样具有很强的氧化性^[4]。臭氧的氧化机理包括氧原子直接氧化和由臭氧分子自分解产生的羟基自由

基驱动的间接氧化。直接氧化反应速率低于间接氧化反应速率，间接氧化反应能迅速发生链式反应^[5]。羟基自由基能改变有机农药分子结构，使农药分子中的苯环打开、双键和三键断裂，进而被分解，还可以氧化硝基，氨基，甲氧基等化学基团。臭氧通过打断化学键和氧化功能基团两种方式彻底改变农药的分子结构，从而使农药的性质发生改变，以达到解除农药的毒性，降低农药残留含量的目的。农药在臭氧作用下的分解产物多为酸类、醇类或胺类等小分子化合物，且多为水溶性物质。并且臭氧在降解为氧气的过程中不会产生二次污染物^[6]，因此利用臭氧降解果蔬农残被认为是安全的有效的环保的处理技术^[7]。

臭氧的利用方式按其形态不同可分为气态或水溶液，两种方式在去除果蔬农残方面的效率与原理存在细微差别，本篇综述将依据现有实验成果阐明应用臭氧气氛熏蒸法和臭氧水浸泡法对果蔬表面农药残留的去除效果，并分析影响作用效果的环境因素，如气相温度湿度、气泡大小、水温 and pH。

1 气态臭氧对果蔬上农药残留的降解效果

气态臭氧通过对果蔬的熏蒸与果蔬表面充分接触，最终达到去除果蔬表面农残的目的，实验室中常用的一种气态臭氧处理受农药污染的果蔬的装置如图 1 所示：

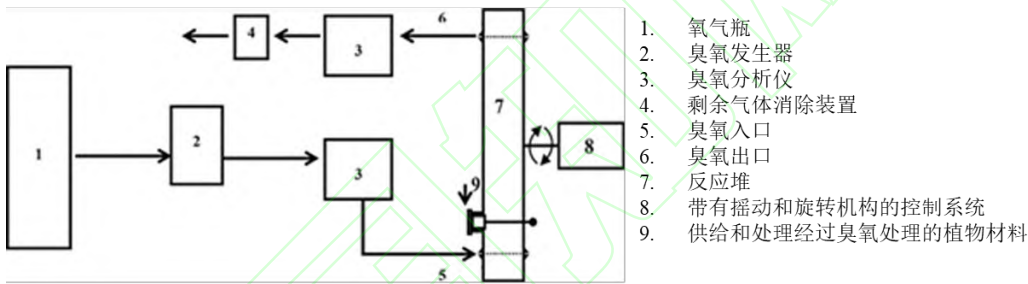


图 1 实验室用气相臭氧处理系统（数据来源参考文献^[8]）

Figure 1 Ozone treatment system for gaseous phase used for laboratory purposes (Data from reference ^[8])

葡萄在栽培过程中为避免一些真菌和病虫害的伤害，喷洒农药是常见的防治措施，这就不可避免地带来了农药残留的问题。现在常用臭氧气氛熏蒸法降解新鲜葡萄表面残留的农药。有实验团队对几种葡萄种植中常用农药在冷藏条件下（2℃，相对湿度 95%）分别在空气和含有浓度为 0.64 mg/m³ 的臭氧的环境中贮藏 3 周后的降解效果进行了对比实验^[9]，实验结果显示，在含有臭氧的空气中贮藏 3 周的葡萄上，啞菌酯、丁啞酯、多菌灵、烯康唑、三唑醇和三氟啞啞的残留量分别下降了 90.7%、63.4%、38.5%、80.2%、61.4%和 51.8%，降解率显著高于在空气中储藏的葡萄上的农药降解率，说明臭氧气氛对葡萄上一些农药残留的降解效果较为显著。

环酞菌胺、啞菌环胺、啞霉胺、异菌脲和啞酞菌胺常用于葡萄预防灰霉病等真菌类病害，然而它们对于臭氧作用的易感性不同，前三种农药经历臭氧作用后均能取得显著下降，而异菌脲和啞酞菌胺的变化往往不明显。图2所示是三种处理方式对新鲜葡萄上环酞菌胺、啞菌环胺和啞霉胺的降解效果。

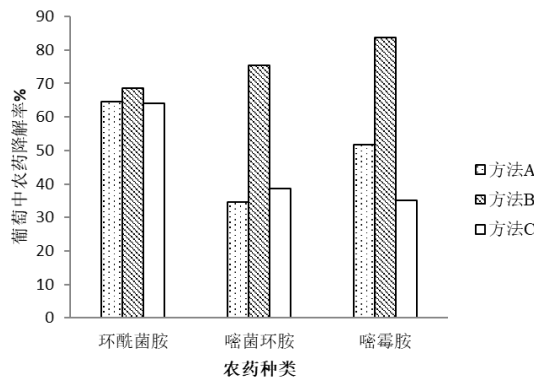


图2 葡萄中常见的三种农药在不同处理方法下的降解率

(方法 A: 0.3 $\mu\text{L/L}$ 臭氧的空气中储藏新鲜葡萄 36 d, 数据来自参考文献[10]; 方法 B: 用 1000 $\mu\text{L/L}$ 臭氧熏蒸新鲜葡萄 1 h, 数据来自参考文献[11]; 方法 C: 用 (900 ± 12) $\mu\text{L/L}$ 的臭氧气氛熏蒸新鲜葡萄 2 h, 数据来自参考文献[12])

Figure 2 Degradation rates of three common pesticides in grapes under different treatments

(Method A: Storage of fresh grapes in air with 0.3 $\mu\text{L/L}$ ozone for 36 d, data source reference[10] ; Method B: Fumigation of fresh grapes with 1000 $\mu\text{L/L}$ ozone for 1 h, data source reference[11]; Method C: Fumigation of fresh grapes with (900 ± 12) $\mu\text{L/L}$ ozone gas for 2 h, data from reference [12])

三个实验中环酰菌胺的降解率差别不大, 另外两种受实验方案影响较大, 但这些短期作用的结果和葡萄的长期储存实验中的结果呈现的趋势是一致的, 都可以显著降低这三种农药的残留。

对于新鲜葡萄而言, 臭氧能否在较短的时间内降低其农药残留且不影响其感官品质也很重要。研究人员用 2.0 mg/L 和 3.0 mg/L 臭氧气体处理 1 h, 探究葡萄果肉和果皮上百菌清的去除率和对葡萄品质的影响, 该实验结果表明, 两种浓度的臭氧处理结果在统计学上有显著差异, 但浓度高的臭氧处理带来更高去除率的同时, 也会显著影响葡萄的可滴定酸度、pH 值、可溶性固形物和色度, 2.0 mg/L 的臭氧处理后则没有显著差异, 所以认为采用 2.0 mg/L 的臭氧处理是较为合适的选择, 还可以防止葡萄在储存过程中变酸, 从而在较长期的储存中保存果实品质^[13]。

臭氧气氛熏蒸法在其他基质上对农药残留的降解实验也呈现出良好的结果。实验内容和结果如表 1 所示,

表 1 臭氧气氛熏蒸降解果蔬上农药残留的效果

Table 1 Effects of pesticide residues on fruits and vegetables degraded by ozone gas

基质	农药	处理方式	降解率	参考文献
胡萝卜	苯醚甲环唑、利谷隆	5 mg/L 臭氧气氛熏蒸 1 h	均大于 95%	[14]
草莓	苯醚甲环唑	0.8 mg/L 臭氧气氛熏蒸 1 h	大于 95%	[15]
西红柿	溴虫腈	10.7 mg/m ³ 的臭氧下熏蒸 15 min	大于 98%	[16]
甜罗勒	氯氰菊酯、三氯杀螨醇	200 mg/L 臭氧熏蒸 30 min	均大于 78%	[17]
辣椒	马拉硫磷、毒死蜱、丙溴磷和	5.5 g/h 臭氧气氛熏蒸 30 min	马拉硫磷 68%、毒死蜱 51%、丙溴	[18]
	乙硫磷		磷 45%、乙硫磷 66%	
玉米	甲基嘧啶磷	0.86 mg/L 的臭氧以 1.0 L/min 的 流速连续熏蒸 60 min	大于 91%	[19]

综合来看, 低浓度的臭氧气体可以降解一些臭氧敏感性的农药, 且臭氧的浓度增加可以提高农药的降解率, 但臭氧浓度不能过高, 否则会有对果蔬品质造成影响的风险。需要注意

的是，臭氧并不是对于所有农药都可以起到显著的降解作用，如啉酰菌胺和异菌脲，这两种农药在上述实验条件下中均未产生显著的降解效果，这可能与农药的结构有关。

2 臭氧溶于水浸泡对果蔬上农药残留的降解效果

利用臭氧水来去除果蔬农残的方式应用较广，市面上在售的臭氧果蔬清洗机为在家庭中使用臭氧水清洗果蔬提供了简便的方法，为了发明出效果更好的臭氧果蔬清洗装置，在实验室中对臭氧水降解农残的效果也进行了大量的实验，一般臭氧水处理果蔬表面农村农残的实验装置如图 3 所示，表 2 提供了一些文献中对臭氧水在果蔬基质上对某些农药的降解效果。

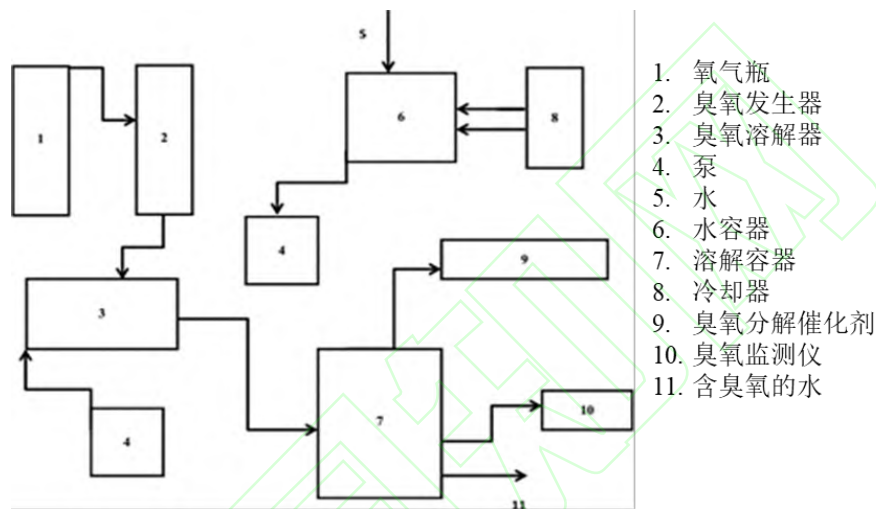


图 3 水相臭氧处理系统（数据来源参考文献^[11]）

Figure 3 Ozone treatment system for aqueous phase (Data from reference ^[11])

表 2 臭氧水降解果蔬上农药残留的效果

Table 2 Effects of pesticide residues on fruits and vegetables degraded by ozone water

基质	农药	处理方式	降解率	参考文献
苹果	敌百虫、丁硫克百威	2.5 mg/L 臭氧水浸泡 5 min	敌百虫 86%、丁硫克百威 88%	[20]
草莓	四氟咪唑、毒死蜱	1 mg/L 臭氧水浸泡 5 min	四氟咪唑 36.1%、毒死蜱 75.1%	[21]
番茄	啉菌酯、百菌清、苯醚甲环唑	3 mg/L 臭氧水浸泡 30 min	三种农药降解率在 63%~78%	[22]
白菜	马拉硫磷、丁硫克百威	2.0 mg/L 臭氧水浸泡 15 min	马拉硫磷 53.0%，丁硫克百威 33.0%	[23]
黄瓜	敌敌畏、甲胺磷、氧化乐果、乐果、敌百虫、辛硫磷、氯氰菊酯、溴氰菊酯	3.8 g/L 臭氧水浸泡 7 min	敌敌畏 36.6%、甲胺磷 41.5%、氧化乐果 40.52%、乐果 37.1%、敌百虫 40.73%、辛硫磷 63%、氯氰菊酯 36.76%、溴氰菊酯 14.2%	[24]
鲜切洋葱	磷酸二甲酯、氯氰菊酯、毒死蜱、灭多威、氧化乐果	1.4 mg/L 臭氧水浸泡 5 min	膦酸二甲酯 31.4%、氯氰菊酯 53.8%、毒死蜱、灭多威和氧化乐果降解率达 50%~60%	[25]
青椒	啉虫脒、马拉硫磷、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	2.0 mg/L 臭氧水浸泡 10 min	啉虫脒 70.08% 、马拉硫磷 84.80% 和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐 100%	[26]
马水桔	磷铵、治螟磷、甲基异柳磷和毒死蜱	5 mg/L 臭氧水浸泡 6 min	磷铵 81%、治螟磷 81%、甲基异柳磷 85% 和毒死蜱 82%	[27]

臭氧水浸泡对多种农药残留均有良好的去除效果。用浓度为 0.4 mg/kg 臭氧水洗涤 30

min 后，菠菜中毒死蜱、腈菌唑、戊唑醇、联苯菊酯、高效氯氟氰菊酯、高效氯氰菊酯、顺式氰戊菊酯、苯醚甲环唑、啉虫脒和吡虫啉的残留量分别降低了 53% 、72% 、73% 、62% 、67% 、65% 、78% 、68% 、64% 和 63%，与自来水清洗相比，清除效果提升了三到四倍^[28]。并且处理时间越长效果越好，例如臭氧氧化 15 min 可使苹果上毒死蜱、氯氰菊酯、啉菌酯、己唑醇、甲基对硫磷、百菌清六种农药残留降低 26.91% ~ 73.58% ，臭氧氧化 30 min 可使农药残留降低 39.39% ~ 95.14%^[29]。

3 气态臭氧处理与臭氧水处理效果的比较

表 3 气态臭氧处理与臭氧水处理的效果比较

Table 3 Comparison of the effects of gaseous ozone treatment and ozone water treatment							
基 质	农 药	处理方式		降解率%		结 果	参 考 文 献
		臭氧气体	臭氧水	臭氧气体	臭氧水		
白 菜	氧化乐果	臭氧机直接处 理 20 min	臭 氧 机 通 入 100 mL 水 20 min	8.45	78.09	臭氧气体<臭氧水	[30]
	啉虫脒				70.08		
青 椒	马拉硫磷	4 mg/m ³	2 mg/L	均无明显降解	84.80	臭氧气体<臭氧水	[26]
	甲氨基阿维菌素	45 min	10 min				
	苯甲酸盐				100		
荔 枝	毒死蜱	240 mg/L	3.2 mg/L	45.00	10.3	臭氧气体>臭氧水	[31]
		60 min	60 min				
苹 果	啉酰菌胺	19.6 mg/m ³	含 3.9 mg/m ³ 臭氧	42.00	40	臭氧气体>臭氧水	[32]
	唑菌胺酯	30 min	的 4 L 水 30 min	32.00	20		
胡 萝 卜	苯醚甲康唑	5 mg/L	5 mg/L	98.00	88.8	臭氧气体>臭氧水	[14]
	利谷隆	60 min	60 min	95.00	63.2		
		储藏 5 d	储藏 5 d				

基于对气态臭氧或臭氧水对于农药的降解效果的单独研究，如何设计实验比较两种状态下臭氧降解同一基质上同种农药的降解效果成为需要探究的问题。对这个问题的解决，有利于找到臭氧利用效率最高，并且去除农残效果最好的应用手段。针对这一问题，已经有一些研究团体从不同的角度出发，设计了对比实验来比较两种方式对于同一基质上同种农药的作用效果，其实验结果如表 3 所示。第一个实验中没有对臭氧的浓度进行测量，只是用相同的臭氧发生器处理，但未指明臭氧气体作用时是否在封闭环境，容量是多少，实验较为简陋；第二个实验中没有控制臭氧气体熏蒸和臭氧水浸泡的浓度和时长相同；第三个实验中臭氧气体被证明比臭氧水对毒死蜱的快速降解更有效^[31]。该实验中，用的是同一台臭氧发生器，向一定容量的封闭熏蒸室内释放臭氧 60 min 或者向一定体积水中连续鼓泡 60 min，再对熏蒸室内和水中的臭氧浓度进行检测，最后得出实验中的臭氧浓度数值。因此，虽然熏蒸室内和水中臭氧浓度不同，但也可以进行比较。这样利用同一台臭氧发生器工作相同的时间来控制臭氧气体和臭氧水的浓度的实验方法，在之后以苹果为基质的实验中也有体现^[32]。后来，又有人做了更加严格的实验，控制气态臭氧的浓度和臭氧水的浓度一致再比较两者对农药的降解效果^[14]，结果同样表明了臭氧气体处理可以达到更好的降解

效果，这可能是因为臭氧气体形式的稳定性高于其溶解形式^[33]。

4 影响臭氧降解农药效果的环境因素

总结之前提到的实验，可以发现，臭氧降解农药的效果是与臭氧浓度和作用时长成正比的，在不考虑果蔬品质变化的情况下，臭氧浓度越高，作用时间越长，对于农药的降解效果是越好的，当到达最佳作用时长后，继续增加时长对农药去除效果的提升作用不大。由于臭氧是在常温下极不稳定的气体，不论是在空气中还是在水中都会自发分解成氧气，而且在水中的分解速度要快于空气中的分解速度，而且水中的矿物质杂质会使臭氧分解加快，臭氧在 pH 值为 5 且温度接近 0 °C 纯水中比较稳定，而温度的升高和 pH 值的变化都会加速臭氧的分解反应，所以这些环境因素都会影响臭氧在降解果蔬农残时的作用效果^[34]。影响臭氧降解农药效果的环境因素还有臭氧熏蒸时气相温度和湿度，臭氧向水中鼓泡时气泡的大小和水温，pH 值等。

4.1 气相温度和湿度对臭氧降解农药效果的影响

气相温度对臭氧的浓度有很大影响，温度越高臭氧的衰减就越快，实验证明，在臭氧起始浓度相似的情况下，当温度为 0.5 °C 时，40 min 内臭氧衰减了 23.5%；提高温度到 20 °C，40 min 内臭氧的衰减率就提高到 75.8%，并且，在任何的测试温度下，初始臭氧浓度越高则衰减量的绝对值就越多。臭氧在 0 °C 下的降解速率较慢，而 0 °C 也是有利于大部分果蔬保鲜的温度，在 0 °C 下使用较低浓度的臭氧则可以在较长时间内发挥作用；若是在室温下作用则适合选用较高浓度的臭氧在较短时间内作用^[35]。

气相湿度也会影响臭氧浓度，一般来说，湿度越高，臭氧浓度越小，但杀菌效果越好。相关内容如表 4 所示：

表 4 气相湿度与臭氧浓度和杀菌效果的关系
Table 4 Relationship between gas phase humidity, ozone concentration and sterilization effect

相对湿度	处理方式	臭氧浓度 (mg/m ³)	杀菌效果
<35%	25 m ³ 密闭室内用同一臭氧发生器作用 60 min	11.7	57.22
50%~60%		8.2	100.0
>75%		6.0	100.0

注：数据来源参考文献^[36]

用同一臭氧发生器工作相同的时间，仅控制实验空间的相对湿度不同，发现在相对湿度小于 35% 时，实验容器内臭氧浓度要显著高于相对湿度大于 75% 的时候。然而相对湿度小于 35% 时臭氧对金黄色葡萄球菌的杀灭效果却不如相对湿度 75% 时^[36]。在另一单因素实验中设置相对湿度为 40%、60% 和 80% 的实验组，发现随着相对湿度的增高，臭氧浓度是逐渐降低的，同时湿度越高杀灭白色葡萄球菌的效果越好^[37]。在以浓度为 60 mmol/L 的臭氧气体对含有杀螨硫磷和溴氰菊酯的小麦籽粒进行熏蒸时，水分活度高的小麦籽粒上残留的两种农药更少^[38]，这个实验也可以侧面体现湿度对臭氧降解农药效果的影响。

最后，气体的温度和湿度对臭氧浓度的影响存在交叉作用^[35]。起始臭氧浓度相似的情况下，在较低的温度（0.5 °C~1.0 °C）下持续 200 min 后再次测定臭氧浓度，相对湿度 42% 下臭氧的降解率为 83%，相对湿度为 84% 的条件下臭氧降解率为 85%，两者相比臭氧的降解率没有显著差异，而在温度升高到 26 °C 后，相同时间内，相对湿度更高的实验组中臭氧

残留量显著小于相对湿度低的组。这说明温度升高会显著提高相对湿度对臭氧分解速率的影响。

这些实验虽然不是直接研究了空气温度和相对湿度对臭氧降解农药残留的效果的影响,但其实可以说明单一的臭氧浓度指标不足以说明臭氧的作用效果,在进行相关实验时,应该注意控制实验组中温度和湿度保持相对一致。

4.2 影响臭氧水浸泡法去除农残效果的因素

4.2.1 臭氧水浓度

一般来说臭氧水浓度增大是可以增大农药降解率的。以 1.4 mg/L 的臭氧水冲洗白菜表面 15 min, 除去了 27%~34% 的残留农药;而在 2.0 mg/L 的臭氧水下冲洗可使农药去除效率提高到 30%~54%^[39]。若用 3~4 mg/L 的臭氧水浸泡蔬菜 15 min 可以使其表面的有机磷农药残留降低 50%~60%, 并且臭氧浓度越高, 浸泡时间越长(超过 15 min)并且在密闭容器中浸泡可以显著提高农药去除率, 3 次超过 15 min 的浸泡可基本上去除蔬菜表面的农药残留^[40], 这些实验都可以说明臭氧水浓度越大农药的降解效率就越高。

但如果在臭氧水浓度已经很大且农药去除率很高的情况下, 浓度的增加对去除率的贡献就会减弱。例如用 10 mg/L 臭氧水臭氧化 5 min 后, 吸附在柑橘类基质上的百菌清残留物全部被去除, 三氯杀螨砜和毒死蜱去除率分别为 98.6%和 94.2%。此时如果继续增加臭氧水的浓度对农药的去除率影响不大, 并且臭氧水温度的升高会降低农药的去除率^[41]。

4.2.2 臭氧水状态

臭氧水在静态(臭氧水不流动)和动态(臭氧水循环流动)对农药去除的效果也是不同的。一项探究臭氧水降解油麦菜上的敌敌畏实验结果显示, 在 30 min 内动态处理的效果明显优于静态处理, 这可能是因为搅拌可以加速蔬菜表面的农药残留脱落, 也可以使容器内臭氧水的浓度保持均匀和恒定, 臭氧的渗透能力也得到增强, 这种处理可以提高清除农药的效率, 动态臭氧水处理效果优于静态臭氧水处理^[42]。在哈密瓜基质上这一研究结论也得到了证实, 其他条件不变, 若采用动态臭氧水处理, 则马拉硫磷、毒死蜱、高效氯氰菊酯和百菌清的降解率还会显著升高^[43]。

4.2.3 农药残留量

研究人员还发现, 果蔬表面残留的农药含量越高, 相同条件下农药的降解率也越高。用浓度为 5 mg/L 的臭氧处理番茄表面的腈菌唑时, 15min 内, 添加量为 2、6 和 10 mg/L 的腈菌唑的最大降解率分别为 92.31%、94.80%和 98.32%^[16]。另有实验表明, 使用同样的臭氧水设备处理相同时间, 番茄表面氟乐灵残留量为 0.025 mg/kg 时, 臭氧水处理后降解率为 84.4%; 而残留量为 0.1 mg/kg 时, 相同条件下的降解率达到 92.7%^[44]。

4.2.4 农药性质

臭氧去除农药的效果还与果蔬自身的表面性质和农药本身性质有关。同样在 1.5 mg/L 臭氧水浸泡 30 min 情况下, 白菜、番茄、菜花、菜豆和油菜上的同种农药降解率差异很大; 同时同种基质上不同农药的降解率差异也很大。降解效果上表现为在叶菜类蔬菜上的优于在茄果类和豆类上; 小分子农药优于大分子农药^[45]; 非内吸性农药优于内吸性农药^[26], 而农药溶解度与降解效果直接的相关性并不十分显著^[22]。

4.2.5 气泡大小对臭氧降解农药效果的影响

使用臭氧水降解农药时, 臭氧发生器产生的气泡大小对其降解农药的效果也有显著影响。在番茄上的实验证明在相同浓度下, 臭氧鼓泡清洗的效果要优于臭氧化水浸泡^[22]。同时, 臭氧气泡的大小决定了臭氧在反应器中的反应动力学。如图4所示, 与直径小于 50 μm 的臭氧微泡相比, 直径大的臭氧气泡(2-3 mm)会在水中迅速上升并在水面破裂, 而微泡可以

在水面下停留更长的时间，有利于臭氧充分与水接触，增大臭氧的溶解度^[46]，增加臭氧降解水中有机物的效率。理论上，若采用直径<200 nm的纳米气泡效果会更佳，但目前缺乏相关实验结果。

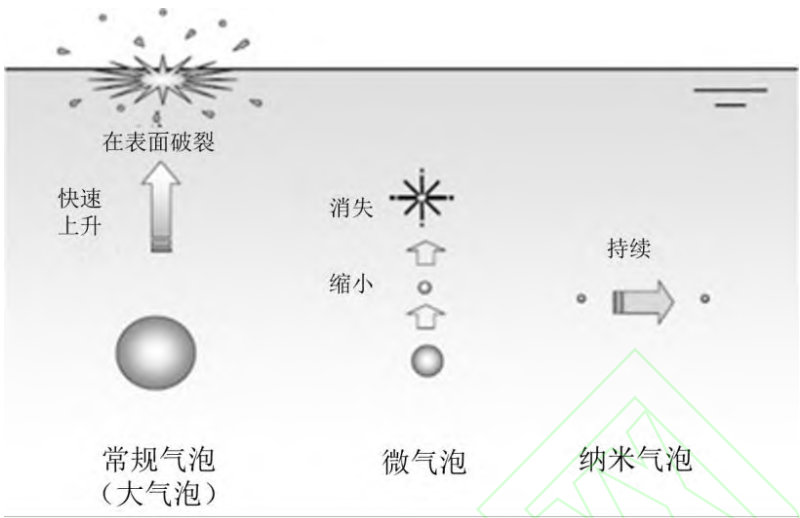


图 4 普通气泡、微气泡和纳米气在水中的状态（数据来源参考文献^[41]）

Figure 4 The state of ordinary bubbles, micro bubbles and nano gas in water (Data from reference ^[41])

很多研究都证明了臭氧微泡水去除农残的效果优于非微泡水，例如采用连续鼓泡的臭氧微泡水处理柿叶 15 min 可使其表面的杀螟硫磷残留降低56%，而一般臭氧水处理15min仅可使其降低25%^[47]。同样的，臭氧微泡处理的草莓样品上的杀螟硫磷残留显著小于气泡处理的草莓样品^[42]。最新的研究发现与使用自来水和次氯酸水相比，利用臭氧水和臭氧微泡水可以显著提高苹果上有机磷农药的去除效率，臭氧微泡水的去除效果最好^[20]。

4.2.6 水温对臭氧降解农药效果的影响

水温影响臭氧在水中的溶解度，臭氧在20℃下的溶解度为12.07 mg/L，根据亨利定律，臭氧的溶解度随水温的升高而降低，然而臭氧的反应速率随水温的升高而升高。实验结果如表5所示，在前三组实验中，较高温度的臭氧水浸泡的效果好于温度较低的臭氧水浸泡效果，。因为氧化反应与温度密切相关，温度升高有利于臭氧和水作用产生更多的羟基自由基，从而增强臭氧对农药的去除能力。然而在马水桔上的实验却是0℃时对四种有机磷农药的去除效果更好，原因推测是温度升高，使臭氧在水中不稳定、易分解，从而使参与反应的臭氧量下降。因此要探寻臭氧水洗涤某种农药的最佳温度，需要设计实验使不同温度下臭氧水浓度在实验时长内保持稳定， 否则会影响实验结论。第五组实验说明，即使处理条件相同，不同基质上表现出的降解效果变化趋势也是不一样的，可能与蔬菜表皮的性质有关。

表5 不同水温下对臭氧降解农药效果

Table 5 Effects of ozone degradation pesticides at different water temperatures

基质	农药	处理方式	臭氧水温度	降解效果	参考文献
白菜	二嗪农、	2 mg/L臭氧水浸泡30 min	14℃	14℃时四种农药降解率分别为36.2%、	[39]
	甲基对硫磷、		20℃	24.8%、19.7%、44.3%；20℃时四种农药降解	
	对硫磷			率分别为53.4%、47.9%、55.3%、61.1%	
生菜	杀螟硫磷	3.9 mg/m ³ 臭氧水处理20 min	15℃、20℃、25℃和30℃	温度越高杀螟硫磷的残留量越少，说明降解率随温度升高而升高	[48]
苹果	克菌丹	pH值为4.5的水	21℃和44℃	21℃时克菌丹残留量为7.3%，44℃时克菌丹	[49]

		中处理6 min	完全降解
马水桔	磷铵、治螟磷、 甲基异柳磷和 毒死蜱	5 mg/L 臭氧水 浸泡6 min,	0 °C、5 °C、10 °C、 15 °C、20 °C、 25 °C、30 °C、35 °C 和40 °C
			0 °C 时四种农药降解率最高，磷铵、治螟磷、 甲基异柳磷和毒死蜱的降解率分别为81%、 81%、85%、82%，随着臭氧水温度的增加， 4种有机磷农药的降解率呈波动性下降趋势
甜椒、黄瓜、番 茄、胡萝卜、芝 麻菜、西芹、卷 心菜、韭菜	毒死蜱	2 mg/L 臭氧水 浸泡 15 min	25 °C和35 °C
			甜椒上毒死蜱 25 °C下降解率30%，35 °C下 为75%；卷心菜上毒死蜱 25 °C下降解率 64%，35 °C下为100% 其他蔬菜上的毒死蜱在两个温度下的降解效 果没有明显差异

4.2.7 pH值对臭氧降解农药效果的影响

臭氧水降解农药的效率还与 pH 有关，在臭氧对水中农残降解效果的研究结果中体现了不同农药有不同的最佳降解 pH ，例如碱性条件下的臭氧水对敌敌畏和马拉硫磷的降解效率最高，而在酸性条件下对氯氰菊酯的降解效率最高^[51]；臭氧对溶液中代森锰锌的降解作用在 pH 为7.0时为最强,且降解率随 pH 的升高而降低^[52]；还有甲基对硫磷在 pH>7 的臭氧水中的还原效果好于在 pH 为3的臭氧水中^[53]。

在果蔬上的研究也体现了臭氧水降解效果在农药间的差异性。臭氧水对苹果上甲基嘧啶磷的最大降解发生在 pH 为 4.5 时，并且降解率随 pH 升高而降低，并且差异显著^[49]；而在研究不同 pH 的臭氧水对马铃薯上百菌清的降解效果时，实验人员并没有发现不同 pH（pH为4、7和9）对百菌清和去除效果之间的显著差异（ $P>0.05$ ）^[54]。因此 pH对于臭氧水降解农药的效果的影响需要对应特定的农药进行研究，不能一概而论，这与农药本身的性质有关。

5 前景与展望

臭氧作为去除果蔬农残的高效方式，因其作用效果好，且本身可降解为无毒无害物质，不会对果蔬造成二次污染的优点，受到食品工业的青睐，总结之前的研究结论可以发现：臭氧气氛熏蒸法和臭氧水浸泡法均可以去除果蔬表面的农药残留，臭氧气氛熏蒸的方法更适合于需要长期储存的产品，但需要控制臭氧气氛浓度在安全的范围内并保证气体不外泄；臭氧水浸泡法更适合家庭中去除果蔬农残，操作简单，且有商业化的产品可以实现。虽然臭氧对不同农药降解的最佳条件不同，但可以寻找合适作用的条件以扩大适用范围，达到对大多数常见农药的都有良好降解作用的目的。

未来，对于臭氧降解果蔬农残的研究应该要继续深入，对一些现有的问题设计针对性的实验去探究：例如比较气相和臭氧水降解果蔬表面的农药的时候，应该控制臭氧发生器的工作功率和时长相同，还是控制气体浓度和臭氧水的浓度相同，需要设计实验验证这两种实验方案哪一种更能反映真实情况，并探寻结果背后的原理；以及纳米泡（直径<200 nm 的微小气泡）在臭氧清洗装置中的应用，探究对农药降解的效果。在未来，应用非热氧化技术对食品中有害物进行清除的研究会更加广泛，可以探究臭氧与紫外、超声、等离子等非热氧化技术联合对果蔬农残的降解效果及其对果蔬品质的影响，利用栅栏技术可以提高对农药的降解的效率和作用范围。

参考文献:

- [1] 吕冰峰, 刘敏, 邢书霞. 2018 年蔬菜国家食品安全监督抽检结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5715-5721.
Lv Bingfeng, Liu Min, Xing Shuxia. Analysis of the national food safety supervision and sampling inspection result on vegetables in 2018[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(17): 5715-5721.
- [2] 吕冰峰, 刘敏, 裴新荣. 2018 年水果国家食品安全监督抽检结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5687-5692.
Lv Bingfeng, Liu Min, Pei Xinrong. Analysis of sampling inspection results of fruit national food safety supervision in 2018[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(17): 5687-5692.
- [3] 刘鹏举, 马云倩, 郭燕枝. 中国农产品农药残留现状及其对出口贸易的影响[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(11): 8-14.
Liu Pengju, Ma Yunqian, Guo Yanzhi. Current situation of pesticide residues in Chinas agricultural products and its impact on export trade[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2017, 19(11): 8-14.
- [4] Misra N N. The contribution of non-thermal and advanced oxidation technologies towards dissipation of pesticide residues[J]. Trends in Food Science & Technology, 2015, 45(2): 229-244.
- [5] Wang S, Wang J, Wang T, et al. Effects of ozone treatment on pesticide residues in food: a review[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(2): 301-312.
- [6] Pandiselvam R, Kaavya R, Jayanath Y, et al. Ozone as a novel emerging technology for the dissipation of pesticide residues in foods—a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 38-54.
- [7] 张美杨. 综述臭氧处理对食品中农药残留的影响[J]. 农业与技术, 2020, 40(3): 42-43.
Zhang Meiyang. The effect of ozone treatment on pesticide residues in food[J]. Agriculture and Technology, 2020, 40(3): 42-43.
- [8] Brodowska A J, Nowak A, Śmigielski K. Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(13): 2176-2201.
- [9] Karaca H. The Effects of Ozone-Enriched Storage Atmosphere on Pesticide Residues and Physicochemical Properties of Table Grapes[J]. Ozone: Science & Engineering, 2018, 41(5): 404-414.
- [10] Karaca H, Walse S S, Smilanick J L. Effect of continuous 0.3 μ L/L gaseous ozone exposure on fungicide residues on table grape berries[J]. Postharvest Biology and Technology, 2012, 64(1): 154-159.
- [11] Gabler F M, Smilanick J L, Mansour M F, et al. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(2): 85-90.
- [12] Walse S S, Karaca H. Remediation of Fungicide Residues on Fresh Produce by Use of Gaseous Ozone[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(16): 6961-6969.
- [13] Heleno F F, Queiroz M E L R d, Neves A A, et al. Ozone Treatment for the Removal of Residual Chlorothalonil and Effects on the Quality of Table Grapes[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015, 26(4): 687-694.
- [14] Souza L P, Faroni L R D, Heleno F F, et al. Ozone treatment for pesticide removal from carrots: Optimization by response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2018, 243: 435-441.

- [15] Heleno F F, de Queiroz M E, Neves A A, et al. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2014, 49(2): 94-101.
- [16] Al-Antary T M, Shaderma A M, Al-Dabbas M B. Effect of ozonation treatment on spiked myclobutanil pesticide on tomato fruits[J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2018, 27(12): 8574-8579.
- [17] Chanrattayanayothin P, Peng-Ont D, Masa-Ad A, et al. Degradation of Cypermethrin and Dicofol Pesticides Residue in Dried Basil Leave by Gaseous Ozone Fumigation[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 2020, 42(5): 469-476.
- [18] Sintuya P, Narkprasom K, Jaturonglumlert S, et al. Effect of Gaseous Ozone Fumigation on Organophosphate Pesticide Degradation of Dried Chilies[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2018, 40(6): 473-481.
- [19] Freitas R d S d, Faroni L R D A, Queiroz M E L R d, et al. Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2017, 74: 1-5.
- [20] Li C, Xie Y, Guo Y, et al. Effects of ozone-microbubble treatment on the removal of residual pesticides and the adsorption mechanism of pesticides onto the apple matrix[J]. *Food Control*, 2021, 120.
- [21] Lozowicka B, Jankowska M, Hrynko I, et al. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling[J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188(1): 51.
- [22] Rodrigues A A Z, Queiroz M, Neves A A, et al. Use of ozone and detergent for removal of pesticides and improving storage quality of tomato[J]. *Food Research International*, 2019, 42(5): 469-476.
- [23] Wang S, Wang J, Li C, et al. Ozone treatment pak choi for the removal of malathion and carbosulfan pesticide residues[J]. *Food Chemistry*, 2021, 337: 127755.
- [24] 徐慧, 蒋栋磊, 张银志等. 臭氧降解 8 种蔬菜中农药残留研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(22): 75-77.
- Xu Hui, Jiang Donglei, Zhang Yinzhi, et al. Study on degradation of pesticide residues in eight kinds of vegetables by ozone[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33 (22): 75-77.
- [25] Chen C, Liu C, Jiang A, et al. Effects of Ozonated Water on Microbial Growth, Quality Retention and Pesticide Residue Removal of Fresh-cut Onions[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2019, 42(5): 399-407.
- [26] Özen T, Koyuncu M A, Erbaş D. Effect of ozone treatments on the removal of pesticide residues and postharvest quality in green pepper[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, : .
- [27] 杨娟, 李拥军, 司徒满泉等. 臭氧处理对采后马水桔有机磷农药残留降解的研究[J]. *河南农业科学*, 2013(11):98-101.
- Yang Juan, Li Yongjun, Situ Manquan, et al. Degradation effect of organophosphorus pesticide residue in postharvest mashui orange by ozone[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2013(11):98-101.
- [28] Wu Y L, An Q S, Dong L, et al. Comparison of different home/commercial washing strategies for ten typical pesticide residue removal effects in kumquat, spinach and cucumber[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(3): 472.
- [29] Swami S, Muzammil R, Saha S, et al. Evaluation of ozonation technique for pesticide residue

- removal and its effect on ascorbic acid, cyanidin-3-glucoside, and polyphenols in apple (*Malus domestica*) fruits[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, 188(5): 301.
- [30] 孟娟, 王世清, 程涛等. 臭氧降解氧化乐果效果研究[J]. *粮油加工*, 2008, 38(12): 112-114.
Meng Juan, Wang Shiqing, Cheng Tao, et al. Study on the effect of Omethoate degradation by ozone[J]. *Cereals and Oils Processing*, 2008, 38(12): 112-114.
- [31] Whangchai K, Uthaibutra J, Phiyanalinmat S, et al. Effect of Ozone Treatment on the Reduction of Chlorpyrifos Residues in Fresh Lychee Fruits[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(3): 232-235.
- [32] Sadlo S, Szpyrka E, Piechowicz B, et al. Reduction of Captan, Boscalid and Pyraclostrobin Residues on Apples Using Water Only, Gaseous Ozone, and Ozone Aqueous Solution[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2016, 39(2): 97-103.
- [33] T.K R G, P.S. S, Radhakrishnan M. Non-thermal technologies: Solution for hazardous pesticides reduction in fruits and vegetables[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 1-18.
- [34] 郭艺杰. 臭氧处理对青花菜贮藏保鲜效果的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
Guo Yijie. Effect of ozone treatment on storage and fresh-keeping of Broccoli[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2010.
- [35] 王文生. 臭氧保鲜果品的应用技术及作用机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
Wang Wensheng. Study on the mechanism and application of preservation of fruits with ozone[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.
- [36] 谈智, 顾健, 徐燕. 相对湿度对空气臭氧消毒效果影响的试验观察[J]. *中国消毒学杂志*, 1999, (4): 49-50.
Tan Zhi, Gu Jian, Xu yan. Experimental observation on influence of relative humidity on efficacy of ozone in disinfection of air[J]. *Chinese Journal of Disinfection*, 1999, (4): 49-50.
- [37] 李子尧. 臭氧用于空气消毒的试验研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
Li Ziyao. Study on air disinfection test of ozone[D]. Jinan: Shandong University, 2007.
- [38] Savi G D, Piacentini K C, Scussel V M. Reduction in residues of deltamethrin and fenitrothion on stored wheat grains by ozone gas[J]. *Journal of Stored Products Research*, 2015, 61: 65-69.
- [39] Wu J, Luan T, Lan C, et al. Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water[J]. *Food Control*, 2007, 18(5): 466-472.
- [40] 陈立新, 谭洋, 杨康等. 臭氧对蔬菜水果中农残的降解研究[J]. *湖南工程学院学报(自然科学版)*, 2017, 27(2): 42-46.
Chen Lixin, Tan Yang, Yang Kang, et al. Study on degradation of pesticide residues in vegetables and fruits by ozone[J]. *Journal of Hunan Institute of Engineering(Natural Science Edition)*, 2017, 27(2): 42-46.
- [41] Kusvuran E, Yildirim D, Mavruk F, et al. Removal of chlorpyrifos ethyl, tetradifon and chlorothalonil pesticide residues from citrus by using ozone[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241: 287-300.
- [42] 吕微, 纵伟, 刘鹏涛. 臭氧降解蔬菜残留有机磷农药的效果研究[J]. *食品科技*, 2009, 34(12): 130-133.
Lv Wei, Zong Wei, Liu Pengtao. Study on degradation of organic phosphorus in vegetables by ozone[J]. *Food Science and Technology*, 2009, 34(12): 130-133.
- [43] 王琼, 姜微波, 曹建康等. 臭氧溶解特性及对哈密瓜中农药残留降解的研究[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(25): 207-212.
Wang Qiong, Jiang Weibo, Cao Jiangkang, et al. Ozone dissolution characteristics and removal

effect of pesticide residues in cantaloupes by ozone water[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2014, 30(25): 207-212.

- [44] Milhome M A L, de Lima L K, de A N C, et al. Effect of ozonization in degradation of trifluralin residues in aqueous and food matrices[J]. Journal of Environmental Science and Health, 2018, 53(12): 786-792.
- [45] 张宁. 臭氧降解蔬菜中农药残留机理与效果研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(4): 57-59+66.
Zhang Ning. Study on mechanism and effect for degradation pesticide residues in vegetable by ozone[J]. Food & Machinery, 2006, 22(4): 57-59+66
- [46] Fan W, An W-g, Huo M-x, et al. Solubilization and stabilization for prolonged reactivity of ozone using micro-nano bubbles and ozone-saturated solvent: A promising enhancement for ozonation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116484.
- [47] Ikeura H, Hamasaki S, Tamaki M. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves[J]. Food Chemistry, 2013, 138(1): 366-371.
- [48] Ikeura H, Kobayashi F, Tamaki M. Ozone microbubble treatment at various water temperatures for the removal of residual pesticides with negligible effects on the physical properties of lettuce and cherry tomatoes[J]. Journal of Food Science, 2013, 78(2): T350-355.
- [49] Ong K C, Cash J N, Zabik M J, et al. Chlorine and ozone washes for pesticide removal from apples and processed apple sauce[J]. Food Chemistry, 1996, 55(2): 153-160.
- [50] Osman K, B F, A A. Ozone as a Safety Post-Harvest Treatment for Chlorpyrifos Removal from Vegetables and its Effects on Vegetable Quality[J]. International Journal of Food and Nutritional Science, 2017, 4(1): 38-48.
- [51] Lin L, Xie M, Liang Y, et al. Degradation of cypermethrin, malathion and dichlorovos in water and on tea leaves with O₃/UV/TiO₂ treatment[J]. Food Control, 2012, 28(2): 374-379.
- [52] Hwang E-S, Cash J N, Zabik M J. Ozone and Hydrogen Peroxyacetic Acid Treatment To Reduce or Remove EBDCs and ETU Residues in a Solution[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5689-5694.
- [53] Usharani K, Muthukumar M, Kadirvelu K. Effect of pH on the Degradation of Aqueous Organophosphate (methylparathion) in Wastewater by Ozonation[J]. International Journal Of Environmental Research, 2012, 6(2): 557-564.
- [54] Heleno F F, de Queiroz M E, Faroni L R, et al. Aqueous ozone solutions for pesticide removal from potatoes[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 22(8): 752-758.