

# 超声波农药降解机降解效果研究

## Study on the degradation effect of ultrasonic pesticide degradation machine

高红刚 娄金培

GAO Hong-gang LOU Jin-pei

(绍兴高金冷冻空调设备有限公司, 浙江 上虞 312300)

(Shaoxing Gaojin Refrigeration & A/C Equipments Co., Ltd., Shangyu, Zhejiang 312300, China)

**摘要:**以超声波农药降解机为主的净菜加工生产线为试验设备,研究超声波功率和超声波辐射时间对小青菜表面残留的有机磷和氨基甲酸酯类农药降解的影响。结果表明,超声波功率对于有机磷和氨基甲酸酯类农药降解的影响非常明显,但当功率达到一定程度时农药降解趋于稳定。有机磷和氨基甲酸酯类农药降解率随着超声波辐射时间的延长而提高。考虑生产效率,对有机磷和氨基甲酸酯类农药的降解超声波功率可取 2.4 kW,超声波辐射时间取 4 min,降解率可达到 80%。

**关键词:**超声波;降解;农药残留;净菜加工

**Abstract:** One vegetable processing production line was used based on ultrasonic pesticide degradation machine as experimental equipment in this study. By controlling the different ultrasonic power and ultrasonic radiation time parameters, the pesticide degradation effects of organic phosphorus and carbamate remaining on the surface of a small green vegetables with different ultrasonic power and ultrasonic radiation time were analyzed. The results showed that the ultrasonic power for organic phosphorus and carbamate pesticide degradation effect was very obvious. However, when the ultrasonic power reached to a certain degree, the pesticide degradation tend to be changless. The relationship between the ultrasonic irradiation time and the degradation of organic phosphorus and carbamate pesticides was as follows: the degradation rate increased with the increase of ultrasonic irradiation time. From the consideration of production efficiency, for the degradation of organic phosphorus and carbamate pesticides ultrasonic power was 2.4 kW, with ultrasonic radiation for 4 min, the degradation rate could reach 80%.

**Keywords:** ultrasonic; degradation; pesticide residues; fresh-cut vegetables; processing

据调查<sup>[1-3]</sup>,中国农药的总产量呈稳步上升的趋势,2010年,其产量已达 $2.2622 \times 10^6$  t,其中80%为有机磷农药产品。目前市面上,氨基甲酸酯类农药的种类已有1000多种,其使用量也在逐步增加,并已超过有机磷农药产品在农业生产中的使用量。蔬菜中农药残留问题日益受到关注。

目前常见果蔬农残降解法有超声波技术、吸附和浸泡清洗等物理降解法<sup>[4]</sup>;臭氧降解<sup>[5-6]</sup>、双氧水降解和光催化降解等化学降解法和微生物降解法<sup>[7]</sup>。超声波降解法作为一种无二次污染的物理降解法正受到越来越多的重视。空化理论和自由基理论是超声波降解有机物的两个基本理论<sup>[8]</sup>。超声波对农药的降解与液体中形成的空化气泡的崩灭有着密不可分的联系,超声空化为其提供动力<sup>[9]</sup>,通过超声作用激活液体中的微小泡核,主要表现为以下一系列动力学过程,诸如泡核的振荡、生长、压缩直至崩灭。该过程将能量集中在一起,瞬间形成高温高压,并伴随着强烈冲击波和高速微射流,不断冲击蔬菜表面,使残留的农药迅速从蔬菜的表面剥落,从而达到降解蔬菜表面农残的目的<sup>[10]</sup>。同时这一系列过程伴随着高温、高压的产生,使水分子被裂解,产生了大量的自由基:·OH和·H。由于自由基极不稳定,所以很容易再发生反应成为性质稳定的分子。自由基能在空化过程中形成的微小气泡周围的界面重新结合、或者与可溶性溶质发生反应,从而使常规条件下难以处理的农药污染物得以降解<sup>[11-13]</sup>。

近年来,有很多学者致力于超声波消除果蔬农药残留的研究,傅敏等<sup>[14]</sup>研究发现延长超声波辐射时间,可提高降解率;高振鹏等<sup>[15]</sup>研究了超声波处理技术对苹果汁中展青霉素的降解效果及条件,确定了超声波降解苹果汁中展青霉素的最佳工艺参数;郭洪光等<sup>[16]</sup>研究表明超声波降解溶液中无机离子对降解速率有不同影响:对 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 具有抑制作用,对 $\text{Br}^-$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 具有促进作用。Zhang Yuan-yuan等<sup>[17]</sup>对苹果汁采用超声波处理,结果发现苹果汁中的马拉息昂和毒死蜱分别降解了41.7%和82%。但是目前市面上现有超声波设备以普通超声波清洗机为主,频率单一且固

**基金项目:**绍兴市上虞区科技计划项目

**作者简介:**高红刚(1986—),男,绍兴高金冷冻空调设备有限公司工程师,硕士。E-mail:564285032@qq.com

**收稿日期:**2017-07-06

定,未能充分发挥超声波对有害物质的降解作用。

本研究拟以新型超声波农药降解机为主的净菜加工生产线为研究对象,研究超声波功率和时间对有机磷和氨基甲酸酯类农残的降解效果,旨在为净菜农残降解提供试验依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

小青菜、包菜、豇豆和藕:取自某正规农贸市场。

### 1.2 试验设备及方法

1.2.1 净菜加工设备生产线 JBS-300型,绍兴高金冷冻空调设备有限公司研发,该生产线主要由超声波清洗机、气泡漂洗机、浸泡护色机、风力干燥机及辅助输送带和控制系统等组成,净菜处理量:300 kg/h,补充水量:7.5 m<sup>3</sup>/h,内置超声波振板,工作频率为30 kHz,超声波发生器的超声功率可在0~3 kW内调节。生产线如图1所示。其中连续式超声波农药降解机为专利产品<sup>[18]</sup>。

1.2.2 处理流程 蔬菜经超声波清洗机降解农药后进入气泡漂洗机,通过气泡漂洗掉残留农药,然后进入浸泡护色机对果蔬进行护色处理,通过风力吹干机把附着在蔬菜表面的水分吹掉,确保蔬菜表面基本没有附着水,经过净菜加工设备生产线处理后的干净蔬菜经包装后进入冷链流通领域。



1. 超声波清洗机 2. 气泡漂洗机 3. 浸泡护色机 4. 风力吹干机

图1 净菜加工生产线示意图

Figure 1 Schematic of vegetable processing line

### 1.3 农残检测仪器

食品安全智能分析系统:TIMAR8000型,杭州天迈生物科技有限公司,含农药残光电比色法检测模块。该仪器采用GB/T 5009.199—2003的方法展开检测,可同时检测12个样品;检测波长:(410±2) nm;线性误差:≤5%,透射比准确度:±1.5%;透射比重复性:≤0.5%;光电流稳定性:±1%/3 min;能自动判断酶试剂是否失效。该酶试剂主要成分为胆碱酯酶(Cholinesterase, ChE),通过抑制胆碱酯酶活性来检测果蔬中有机磷和氨基甲酸酯类农药残留量,当抑制率>50%时检测结果为阳性(不合格),对阳性样本进行2次以上的重复检测。

该检测方法的基本原理为:在一定条件下,通过有机磷和氨基甲酸酯类农药对胆碱酯酶的抑制情况,来反映农药残留量的多少,即抑制率越低,残留的农药越少,农残的降解率越高,抑制率可用分光光度计测定出的吸光度随着时间的变化值来计算<sup>[19-21]</sup>。

### 1.4 试验方法

为了保证取样具有代表性,小青菜、包菜取叶片的叶尖部作为样本,豇豆和藕则从个体的表皮处取样本。试验基本过程为:称取剪碎至1 cm见方左右的样本2.0 g于小烧杯

中,加入10 mL缓冲溶液,振荡器振荡5 min,静置取上清液。空白对照:依次在小试管内分别加入2.5 mL缓冲溶液,100 μL显色剂,100 μL胆碱酯酶,于37℃水浴锅中保温10 min,10 min后再加入100 μL底物,迅速倒入比色皿中,放入仪器进行测定。样品检测:2.5 mL样本提取液代替缓冲溶液,其他步骤同空白对照。

试验过程仅改变超声波农药降解机的超声波功率,以及蔬菜通过超声波农药降解机的时间,其他设备工艺参数保持不变。取一定数量的小青菜,分批经过净菜加工生产线,固定经过超声波农药降解机的时间为4 min。利用超声波发生器调节超声波功率为0.3,0.6,0.9,1.2,1.5,1.8,2.1,2.4,2.7,3.0 kW,其余设备参数相同,研究不同超声波功率对有机磷和氨基甲酸酯类农残降解的影响。

另取一定数量的小青菜,超声波功率固定为2.4 kW,使每批小青菜经过超声波农药降解机的时间分别为1,2,3,4,5,6 min,研究不同超声波辐射时间对有机磷和氨基甲酸酯类农残降解的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 未处理蔬菜的农残

对未经净菜加工生产线的常见蔬菜进行检测,结果见表1。由表1可知,除了小青菜,其余蔬菜胆碱酯酶抑制率都<50%,为合格产品。小青菜的抑制率>50%,为不合格产品,可见其农药残留比较多,有必要进行降解处理。对比可以发现:叶菜要比根茎类菜的农药残留多。

表1 未经处理的蔬菜农残

Table 1 The results of pesticide residues of common vegetables without treatment

| 蔬菜名称 | 吸光度变化 | 抑制率/% | 结果  |
|------|-------|-------|-----|
| 小青菜  | 0.24  | 57.3  | 不合格 |
| 包菜   | 0.29  | 43.4  | 合格  |
| 豇豆   | 0.26  | 48.1  | 合格  |
| 藕    | 0.49  | 11.2  | 合格  |
| 对照组  | 0.00  | 100.0 |     |

### 2.2 超声波功率对小青菜农残降解的影响

超声波功率是影响降解的一个重要因素,超声波系统必须提供一个最小超声功率以达到空化阈值,使有机物的降解能进行<sup>[22-24]</sup>。

由表2可知:随着超声波功率的逐步提高,胆碱酯酶抑制率迅速下降,随着超声波功率进一步增加其抑制率趋于稳定。说明前期残留的农药被降解得很快,后来趋于稳定。这是因为随着超声波功率的提高,空化的能量也随之得到提高,而空化的阈值随之降低,从而增加了空化泡、·OH和·H的数量,使更多的反应发生,有利于农药降解<sup>[25]</sup>。但当超声波功率再增加时,空化气泡就会生长得过大,无法瞬间崩灭,从而使系统利用超声能的效率大大降低,农残降解得不到进一步提升<sup>[26]</sup>。

表 2 超声波功率对农残降解的影响

Table 2 The influence of different ultrasonic power on the degradation of pesticide residues

| 试样编号            | 超声波功率/kW | 吸光度变化 | 抑制率/% |
|-----------------|----------|-------|-------|
| F <sub>对照</sub> |          | 0.00  | 100.0 |
| F <sub>0</sub>  | 0.0      | 0.24  | 57.3  |
| F <sub>1</sub>  | 0.3      | 0.25  | 48.6  |
| F <sub>2</sub>  | 0.6      | 0.29  | 34.3  |
| F <sub>3</sub>  | 0.9      | 0.30  | 32.0  |
| F <sub>4</sub>  | 1.2      | 0.33  | 26.1  |
| F <sub>5</sub>  | 1.5      | 0.37  | 15.5  |
| F <sub>6</sub>  | 1.8      | 0.38  | 13.2  |
| F <sub>7</sub>  | 2.1      | 0.39  | 10.7  |
| F <sub>8</sub>  | 2.4      | 0.40  | 9.5   |
| F <sub>9</sub>  | 2.7      | 0.41  | 7.9   |
| F <sub>10</sub> | 3.0      | 0.41  | 8.1   |

### 2.3 超声波辐射时间对小青菜农残降解的影响

超声波辐射时间也是影响农残降解的一个重要因素,时间太短,降解不完全,时间太长,生产效率降低<sup>[27-28]</sup>。

由表 3 可知:随着超声波辐射时间的延长,胆碱酯酶抑制率迅速下降,4 min 后胆碱酯酶抑制率下降幅度变缓。说明小青菜叶残留的有机磷和氨基甲酸酯类农药越来越少。这是因为自由基的浓度与超声波的辐射时间成正比<sup>[12]</sup>,即辐射时间越长,自由基浓度越高,农残降解率也越高。当超声波的辐射时间继续延长,系统内空化气泡和自由基的数量将继续增加,从而使农药降解率得以进一步提升。

表 3 超声波辐射时间对农残降解的影响

Table 3 The influence of different ultrasonic irradiation time on the degradation of pesticide residues

| 试样编号            | 时间/min | 吸光度变化 | 抑制率/% |
|-----------------|--------|-------|-------|
| T <sub>对照</sub> |        | 0.00  | 100.0 |
| T <sub>0</sub>  | 0      | 0.24  | 57.3  |
| T <sub>1</sub>  | 1      | 0.26  | 48.0  |
| T <sub>2</sub>  | 2      | 0.27  | 38.9  |
| T <sub>3</sub>  | 3      | 0.37  | 17.4  |
| T <sub>4</sub>  | 4      | 0.40  | 9.5   |
| T <sub>5</sub>  | 5      | 0.42  | 6.4   |
| T <sub>6</sub>  | 6      | 0.43  | 4.8   |

## 3 结论

通过控制不同的超声波功率和超声波辐射时间,分析了其对小青菜表面残留的有机磷和氨基甲酸酯类农药降解的影响。由此得到以下结论:

(1) 超声波功率对有机磷和氨基甲酸酯类农药降解的影响非常明显,但当功率达到一定程度时农药降解趋于稳定。

(2) 超声波辐射时间与有机磷和氨基甲酸酯类农药降解的关系为:降解率随着超声波辐射时间的延长而提高。

(3) 考虑生产效率,对降解小青菜残留的有机磷和氨基甲酸酯类农药,超声波农药降解机的超声波功率可取 2.4 kW,通过超声波农药降解机的时间以 4 min 为宜,降解率可达到 80%。

(4) 本试验采用超声波物理降解法来降解农药,下一步可结合臭氧等电化学降解法,或者在超声波农药降解机中添加某些天然活性物质,加速农药析出,提高降解率。

### 参考文献

- [1] 王献忠. 我国农药生产和使用现状及其展望[J]. 科技信息, 2011(13): 777, 816.
- [2] 贺红武. 有机磷农药产业的现状与发展趋势[J]. 世界农药, 2008, 30(6): 29-33.
- [3] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴: 2010[Z]. 北京: 中国统计出版社, 2011: 356-379.
- [4] 孙蕊, 张海英, 李红卫. 物理技术降解农产品农药残留的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2013(8): 118-128.
- [5] 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(4): 57-59.
- [6] 孔凡春, 陆胜民, 王群. 臭氧在果蔬保鲜和农残降解上的应用[J]. 食品与机械, 2003(5): 24-26.
- [7] 洪青, 蒋新, 李顺鹏. 微生物降解 DDT 研究进展[J]. 土壤, 2008(3): 329-334.
- [8] 马静, 付颖, 叶非. 超声波诱导降解消除农药残留的研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2009, 40(5): 140-144.
- [9] 谢冰. 超声波作用下有机污染物的降解[J]. 水处理技术, 2000, 26(2): 114-119.
- [10] 谢家声, 肖士民, 曹人平. 功率超声应用于有机污染物降解的研究概况[J]. 治理技术, 2005, 24(2): 35-38.
- [11] VISSCHER A D, EENOO P V, DRIVERS D, et al. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic aromatic compounds in aqueous solution[J]. Phys. Chem., 1996(28): 11 636-11 642.
- [12] 王君, 潘志军, 张朝红, 等. 超声波处理农药废水的研究进展与应用前景[J]. 现代农药, 2005, 4(5): 22-25.
- [13] 章永鹏, 许朋柱. 超声波降解农药废水技术研究进展[C]// 第四届环境模拟与污染控制学术研讨会论文集. 北京: 中国环境科学学会, 2005: 33-34.
- [14] 傅敏, 丁培道, 蒋永生, 等. 超声波降解有机磷农药乐果的实验研究[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(12): 27-29.
- [15] 高振鹏, 岳田利, 袁亚宏, 等. 苹果汁中展青霉素的超声波降解[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9): 138-142.
- [16] 郭洪光, 黄鑫, 高乃云, 等. 超声波降解乐果的动力学和影响因素分析[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2011, 43(1): 208-213.
- [17] ZHANG Yuan-yuan. Degradation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 17(1): 72-77.
- [18] 娄金培, 金拯, 高红刚. 连续式超声波农药降解清洗机: 中国, 201520755222.4[P]. 2015-08-28.

(下转第 99 页)

干个橘子与托盘。根据称重实际情况,被检测物的重量范围应该在最大量程的 20%~40%,选择最大量程为 1.2 kg 的称重传感器。实验验证使用算数平均估计(AME)与非对称切尾均值(TME)算法的检重效果。取 8 组产品样品  $M_o$ ,对每个产品各测 5 次取平均值记为  $M_{1n}$ 、 $M_{2n}$ ,测量误差率为  $\epsilon_{1n}$ 、 $\epsilon_{2n}$ 。误差率计算方式按式(5)。

$$\epsilon = \frac{M_n - M_o}{M_n} \times 100\% \quad (5)$$

测量结果见表 1。

表 1 动态检重测量估计与误差率

Table 1 Dynamic weight measurement estimation and error rate

| $M_o/g$ | AME        |                 | TME        |                 |
|---------|------------|-----------------|------------|-----------------|
|         | $M_{1n}/g$ | $\epsilon_{1n}$ | $M_{2n}/g$ | $\epsilon_{2n}$ |
| 355.15  | 351.74     | 0.96            | 354.40     | 0.21            |
| 350.35  | 347.44     | 0.83            | 349.93     | 0.12            |
| 360.57  | 357.43     | 0.87            | 360.30     | 0.15            |
| 355.22  | 352.56     | 0.75            | 354.30     | 0.26            |
| 356.23  | 353.77     | 0.69            | 355.48     | 0.21            |
| 350.35  | 348.39     | 0.56            | 350.35     | 0.00            |
| 375.35  | 372.84     | 0.67            | 374.75     | 0.16            |
| 350.60  | 348.04     | 0.73            | 350.14     | 0.13            |

由表 1 可知,AME 最大测量误差率为 0.96%,平均误差 0.758%;TME 最大误差率为 0.26%,平均误差仅为 0.155%。改进算法使该秤测量平均误差减小了约 0.608%。

## 5 结论

本试验针对皮带检重秤高速低精度的问题,采用一系列硬件措施提高了系统抗干扰能力,对采集的数据选用 FIR 进行快速数字滤波处理,并对处理后的数据作非对称切尾均值重量估计。试验证明,改进后的检重秤可实现高精度快速检重目标。

### 参考文献

[1] 杨庆奇. 动态检重秤在食品行业中的应用[J]. 中国食品工业, 2000(7): 39.

(上接第 88 页)

[19] 杨东鹏, 张春荣, 董民, 等. 用于检测蔬菜有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的酶抑制分光光度法研究进展[J]. 中国农学通报, 2004, 20(2): 37-39.

[20] 罗俊霞, 李德瑜, 袁小伟, 等. 酶抑制法测定多种有机磷和氨基甲酸酯类农药残留的试验[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(6): 883-887.

[21] 张莹. 果蔬中有机磷及氨基甲酸酯类农药残留快速测定方法[J]. 现代农业科技, 2012(3): 211-213.

[22] 卞华松, 张大年, 赵一先. 水污染物的超声波降解研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 56-64.

[23] 沈其动, 吴胜举, 吕园丽, 等. 超声波降解水中有机污染物技术[J]. 菏泽学院学报, 2007, 29(2): 55-58, 91.

[24] 钟爱国. 超声波诱导降解甲胺磷[J]. 化工环保, 2000, 20(2):

[2] GUNATHILAKE D M C C, WASALA W M C B, PALIPANE KB. Design, development and evaluation of a size grading machine for onion[J]. Procedia Food Science, 2016, 6: 103-107.

[3] 韩乔生, 芦金石, 陶学恒, 等. 高效高精度动态静态组合块状食品称重分选系统[J]. 食品与机械, 2016, 32(10): 89-93.

[4] 李光乐. FFS 包装机伺服电子定量秤研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 118-121.

[5] 毛建东. 动态称重系统的动态补偿和校正[J]. 食品与机械, 2006, 22(2): 84-86.

[6] 李静, 马志宏. 电磁干扰环境下产品失效机理分析[J]. 环境技术, 2010, 28(1): 5-8.

[7] 中达电通公司. 浅析软件滤波在自动控制中的应用[J]. 电力电子, 2007(3): 38-40.

[8] 朱克佳. 浅析无源 RC 滤波电路在常用电子系统中的应用[J]. 电子制作, 2013(10): 199.

[9] 万如敏, 蔡荣芳. 数据采集系统信号分析处理的硬件软件实现[J]. 电气自动化, 1998, 20(4): 55-57.

[10] 徐岩, 张晓明, 王瑜, 等. 基于离散傅里叶变换的频谱分析新方法[J]. 电力系统保护与控制, 2011, 39(11): 38-43.

[11] 周金治. 基于 Matlab 与 DSP 的 FIR 数字滤波器软硬件实现[J]. 现代电子技术, 2005, 28(17): 1-2.

[12] SAMAD M A, UDDIN J, AHMED R. FIR filter design using modified lanczos window function[J]. Advanced Materials Research, 2012, 566: 49-56.

[13] FRAIMAN R, MUNIZ G. Trimmed Means for Functional Data[J]. Test, 2001, 10(2): 419-440.

[14] ISSA I, BOLON P. Adaptive Weighted  $\alpha$  Filter [C]// European Signal Processing Conference, 1996. Eusipco 1996. [S.l.]: IEEE, 2015: 1-4.

[15] NOWAK R D, BARANIUK R G. Adaptive Weighted Highpass Filters Using Multiscale Analysis[J]. IEEE Transactions on Image Processing a Publication of the IEEE Signal Processing Society, 1998, 7(7): 1 068-1 074.

[16] ARCE G R. A general weighted median filter structure admitting negative weights[J]. Signal Processing IEEE Transactions on, 1998, 46(12): 3 195-3 205.

[17] 黄俊钦. 测试系统动力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1996: 108-119.

17-19.

[25] INEZ H, ULRIKE P. Ultrasonic irradiation of carb-Ofuran: Decomposition kinetics and reactor characterization[J]. Wat Res, 2001, 35(6): 1 448-1 451.

[26] JIANG Yi, PÉTRIER Christian, WAITE T David. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2002, 9(6): 317-323.

[27] DAVID B, KENJI O, NORIMICHI T, et al. Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution[J]. Wat Res, 1998, 32(8): 2 452-2 456.

[28] 宋伟, 徐雪丽. 超声波诱导过碳酸钠降解有机磷农药[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(9): 307-309.