

新型静态混合器强化臭氧水产生羟基自由基

Enhancing hydroxyl radical production in ozone water by new type static mixer

刘新宇^{1,2}张博文^{1,2}崔政伟^{1,2}LIU Xin-yu^{1,2} ZHANG Bo-wen^{1,2} CUI Zheng-wei^{1,2}

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment Technology, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:目的:采用新型静态混合器强化臭氧气—液相传质。方法:考察不同臭氧气体流量、液体流量及液体温度对臭氧液相浓度和羟基自由基产生的影响,并与微孔曝气法和循环射流法进行对比。结果:随着气液流量的增大,臭氧水饱和浓度和羟基自由基浓度均增大;随着温度的升高,臭氧水饱和浓度降低,但羟基自由基浓度增大,当气体流量为 2 L/min、液体流量为 12 L/min、液体温度为 10 ℃ 时,臭氧水质量浓度达到 12.67 mg/L,臭氧水中羟基自由基浓度高达 85.11 $\mu\text{mol/L}$,其羟基自由基的产量较微孔曝气法和循环射流法分别提高了 73.4%, 20.6%。结论:新型静态混合器对臭氧水液相传质和羟基自由基的产生具有显著的强化作用。

关键词:臭氧水;静态混合器;羟基自由基;传质

Abstract: Objective: A new type of static mixer to enhance the ozone gas-liquid phase mass transfer was established in this study. Methods: The effects of different ozone gas flow rates, liquid flow rates and liquid temperature on the concentration of ozone liquid phase and the generation of hydroxyl radicals were investigated, and were compared with the microporous aeration method and the circulating jet method. Results: With the increase of the gas-liquid flow rate, the ozone water saturation concentration and the hydroxyl radical concentration both increased; as the temperature increased, the ozone water saturation concentration decreased, but the hydroxyl radical concentration increased. With the gas flow rate at 2, the liquid flow rate at 12 L/min and the liquid temperature at 10 ℃, the saturated concentration of ozone water reached 12.67 mg/L, and the concentration of hydroxyl

radicals in ozone water was 85.11 $\mu\text{mol/L}$. The output of hydroxyl radicals was higher than that of microporous exposure. The air method and the circulating jet method increased by 73.4% and 20.6%, respectively. Conclusion: The new static mixer has a significant strengthening effect on the ozone-water liquid phase mass transfer and the generation of hydroxyl radicals.

Keywords: ozone water; static mixer; hydroxyl radical; mass transfer

由于臭氧水具有氧化性强、无化学残留、高效全能、方便快捷、经济环保等优点,近年来,被广泛应用于家庭饮用水消毒、食品及鲜切果蔬的杀菌保鲜等方面^[1-2]。臭氧杀菌消毒过程主要分为直接氧化和间接氧化^[3],直接氧化是臭氧分子直接参与氧化反应;间接氧化是将臭氧溶解于水中,形成液相臭氧水,即可分解产生比臭氧更具强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)用于杀菌消毒,其氧化还原电位高达 2.8 V,且 $\cdot\text{OH}$ 的氧化性是无选择性,可以将细菌、真菌、病毒内含有的酶素、RNA 等物质快速氧化分解。

然而,传统的家用臭氧消毒机主要是利用臭氧气体的氧化性进行直接杀菌消毒,杀菌消毒效果较差。且目前主要采用曝气法、气液混合泵等方法实现臭氧气液混合,其中,曝气法的臭氧溶解率和传质效率低,臭氧水浓度低,其杀菌消毒效果不理想^[4];采用气液混合泵制备臭氧水,其混合效率高达 80% 以上,但由于体积大,成本高等缺点,不适合用于家用臭氧水消毒机中。而强化臭氧液相传质及产生羟基自由基的方法主要有:① 改变环境因素,即温度、水质、pH 等^[5];② 改进气液反应器,强化臭氧传质和羟基自由基的形成,曾尚升等^[6]采用旋转微气泡反应器强化臭氧传质和羟基自由基的产生,一定条件下其臭氧传质系数达 1.8 min^{-1} ,产生 $\cdot\text{OH}$ 浓度可达 55.8 $\mu\text{mol/L}$,且 $\cdot\text{OH}$ 浓度随 pH 的增大呈先缓慢增大后明显增大的趋势;③ 采用外加物理场强化臭氧传质和

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:11802105)

作者简介:刘新宇,男,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:崔政伟(1963—),男,江南大学教授,博士。

E-mail: cuizhengwei@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2021-05-29

羟基自由基的形成,主要包括:提高压力、采用电解氧化法、紫外光催化法及超声波强化等^[7-10],其中熊鑫高原^[11]利用间接检测羟基自由基的方法证明采用超声强化臭氧体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 含量是单独臭氧体系的 2.2~2.7 倍。

研究以强化臭氧液相传质和羟基自由基的产生为研究目的,拟采用一种实验室自制新型静态混合器,搭建小型臭氧水机试验样机。探究不同工艺参数对臭氧水传质和产生羟基自由基浓度的影响规律,并与常见的循环射流法和微孔曝气法进行对比,旨在为家用小型高浓度臭氧水机设计及臭氧水杀菌消毒的应用研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验试剂

磷酸、磷酸氢二钠、靛蓝二硫酸钠、氢氧化钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

2-羟基对苯二甲酸:纯度 98%,阿拉丁试剂有限公司;
对苯二甲酸:纯度 99%,阿拉丁试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

小型静态混合器装置:实验室自制;

可调节离心泵:GWS15-90 型,格威斯实业(上海)有限公司;

多级调节气泵:12V4a-DAQ 型,华士特机电设备厂;

管式臭氧发生器:10 G/H 型,天中市安泽电子科技有限公司;

浮子流量计:LZB-6 型,祥云流量仪器厂;

小型医用氧气瓶:7782-44-7 型,无锡太湖气体有限公司;

精密天平:AR1140 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

紫外分光光度计:UV1800 型,日本岛津公司;

荧光分光光度计:F-7000 型,日本日立公司。

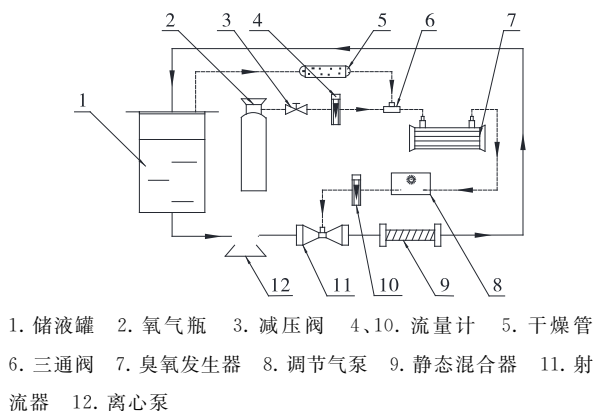


图 1 新型静态混合器臭氧水机的试验原理图

Figure 1 The experimental principle diagram of the new static mixer ozone water machine

1.2 试验原理

臭氧水机的试验装置原理如图 1 所示。新型静态混合器采用一系列星形不锈钢片状元件按螺旋线串联叠加、回转而成,其表面为阶梯状切割刃,通过过盈配合安装于管内,且与管内无相对运动。其螺旋线方程为:

$$\begin{cases} x = \frac{D}{2} \cdot \sin\theta \\ y = \frac{D}{2} \cdot \cos\theta \\ z = l \cdot \left(\frac{\theta}{\varphi}\right)^m \end{cases}, \quad (1)$$

式中:

θ ——螺旋线上任意点相对起始点的旋转角度, $\theta \in [0, \varphi], ^\circ$;

D ——管道的直径, mm;

l ——静态混合器长度, mm;

φ ——入口截面相对于出口截面的转角, $^\circ$;

m ——螺旋线的变螺距系数, $m \in (0, 1)$ 。

新型静态混合器强化臭氧水传质及羟基自由基产生的工作原理如图 2 所示,水溶液经离心泵进入文丘里管,通过形成负压,将臭氧气体吸入管内,于文丘里管进行初步混合,再经静态混合器多个螺旋线内流道时,受到强烈的湍流和剪切应力作用。由于静态混合器内表面呈阶梯状,臭氧气体与水溶液始终受到 X、Y、Z 3 个方向的剪切,加上封闭的反应腔内,在压力与流速作用下,臭氧气体与水溶液还会形成强烈的湍流旋流场,使得臭氧气体在静态混合器中与水溶液充分溶解。根据 Wang 等^[12]研究可知,臭氧气泡先收缩再不断切割细化到气泡破碎,形成微纳米级别的臭氧气泡,增大了气液接触面积,由此激发产生更多的羟基自由基,强化了臭氧的液相传质及羟基自由基的产生。

1.3 试验方法

1.3.1 臭氧水的制备 试验前储液罐中加入 4 L 蒸馏水,其中试验室温度为 $(18 \pm 2) ^\circ\text{C}$,水温为 $(10 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 。先启动离心泵,使水溶液形成稳定的循环回路;打开氧气瓶,调节氧气流量,接通臭氧发生器;再通过气泵调节不

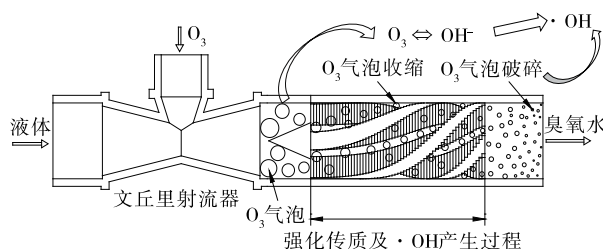


图 2 静态混合器强化臭氧传质及 $\cdot\text{OH}$ 产生原理

Figure 2 The principle of enhanced ozone mass transfer and $\cdot\text{OH}$ generation by a static mixer

同的臭氧气体流量,经静态混合器进行高效的气液混合。根据预试验可知,选用螺距系数 m 为 0.5,转角 φ 为 720° 的二级静态混合器。当采用循环射流法时,只拆除静态混合器,用空管道代替。

微孔曝气法采用高为 300 mm,直径为 200 mm 的圆柱反应器,底部安装直径为 15 cm 的微孔曝气盘(气泡直径 1~3 mm)进行液相传质,其中储液罐中加入 4 L 蒸馏水,其他条件保持一致。

1.3.2 臭氧水质量浓度测定 采用靛蓝二硫酸钠法^[13],通过定时取样,检测臭氧水浓度,每次试验重复 3 次取平均值,按式(2)计算臭氧水质量浓度。

$$C = \frac{(A_0 - A_1) \times 48 \times 50}{\epsilon \times b \times V}, \quad (2)$$

式中:

C ——臭氧水质量浓度,mg/L;

48——臭氧摩尔质量,g/mol;

ϵ ——靛蓝二硫酸钠摩尔吸光度, 1.84×10^4 L/(mol·cm);

b ——比色皿厚度,cm;

V ——臭氧水水样体积,mL。

1.3.3 羟基自由基浓度测定 根据 Milan-Segovia 等^[14]的方法,其中 2-羟基对苯二甲酸标准溶液曲线为: $C_{2\text{-羟基对苯二甲酸}} = 0.00718A - 0.74289$,并按式(3)计算羟基自由基浓度^[15-16]。

$$C_{\cdot\text{OH}} = \frac{1}{35\%} C_{2\text{-羟基对苯二甲酸}} = 0.02051A - 2.12254, \quad (3)$$

式中:

$C_{2\text{-羟基对苯二甲酸}}$ ——2-羟基对苯二甲酸标准溶液浓度, $\mu\text{mol/L}$;

$C_{\cdot\text{OH}}$ ——羟基自由基浓度, $\mu\text{mol/L}$;

A ——待测溶液荧光吸光度值。

1.3.4 单因素试验

(1) 臭氧气体流量:固定液体流量为 12 L/min,水温

为 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$,考察不同臭氧气体流量(1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0 L/min)对臭氧液相浓度和羟基自由基浓度的影响。

(2) 液体流量:固定臭氧气体流量为 2 L/min,水温为 $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$,考察不同液体流量(4,6,8,10,12 L/min)对臭氧液相浓度和羟基自由基产生的影响。

(3) 液体温度:固定臭氧气体流量为 2 L/min、液体流量为 12 L/min,考察不同液体温度(5,10,15,20,25 $^\circ\text{C}$)对臭氧液相浓度和羟基自由基产生的影响。

1.3.5 数据处理 所有试验数据重复测定 3 次取平均值,采用 Origin 2018 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对臭氧水中臭氧液相浓度和羟基自由基浓度的影响

2.1.1 臭氧气体流量 由图 3 可知,当臭氧气体流量为 1~4 L/min 时,随着通气时间的增加,臭氧水质量浓度先迅速增加,并在 8 min 时趋于稳定,其中臭氧气体流量为 2 L/min 时,臭氧水气液传质效果最好,此时臭氧水质量浓度为 12.67 mg/L。随着通气时间的增加,臭氧气泡经静态混合器表面阶梯不断切割、破碎和溶解,所产生的羟基自由基浓度也随之增加,其中臭氧气体流量为 2 L/min,通气时间为 10 min 时,臭氧水中产生的羟基自由基浓度最大为 $85.11 \mu\text{mol/L}$,是气体流量为 1 L/min 时的 1.5 倍。当臭氧气体流量 > 2 L/min 时,通气 10 min 后,臭氧水中产生的羟基自由基浓度随臭氧气体流量的增大而减小,且羟基自由基浓度变化不明显。这可能是:① 由于静态混合器切割能力有限,当臭氧气体流量 > 2 L/min 时,臭氧气体经静态混合器表面台阶不能完全被破碎细化,导致臭氧不能高效溶解,即臭氧水产生羟基自由基的浓度降低;② 由于试验检测的羟基自由基为动态平衡时的浓度,在羟基自由基浓度相对较高的情况下,会出现羟基自由基相互淬灭现象^[17],从而导致臭氧气体流量 > 2 L/min 时,羟基自由基浓度变化不明显。故选择较佳

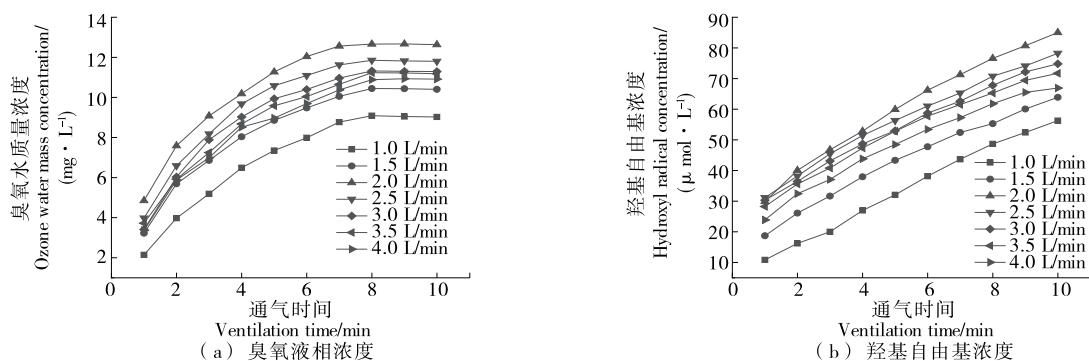


图 3 臭氧气体流量对臭氧液相浓度与羟基自由基浓度的影响

Figure 3 The influence of different ozone gas flow rates on ozone liquid concentration and hydroxyl radical concentration

臭氧气体流量为 2 L/min。

2.1.2 液体流量 由图 4 可知,随着液体流量的增大,臭氧水的饱和质量浓度增大,当液体流量为 4 L/min 时,臭氧水的饱和质量浓度为 7.6 mg/L,当液体流量为 12 L/min 时,臭氧水的饱和质量浓度为 12.67 mg/L,较液体流量为 4 L/min 时提高了 66.7%。臭氧水产生的羟基自由基浓度随液体流量的增大而增大。通气 10 min 后,液体流量从 4 L/min 增加到 12 L/min,臭氧水中产生的羟基自由基浓度从 49.43 $\mu\text{mol/L}$ 提高至 85.11 $\mu\text{mol/L}$,主要是因为液体流量作为臭氧气液混合的主要相,为传质过程提供动力^[18],在臭氧气体流量一定的情况下,液体流量越大,其液相传质动力越大,克服流动阻力的能力也越大,在静态混合器段形成强烈的湍流和剪切作用,臭氧气泡收缩破碎的频率增大,进而提高了臭氧水中的羟基自由基浓度。

2.1.3 液体温度 由图 5 可知,随着液体温度的增大,臭氧水的饱和质量浓度明显减小,当液体温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,臭氧水的饱和质量浓度为 8.78 mg/L,当液体温度为 5 $^{\circ}\text{C}$ 时,臭氧水饱和质量浓度高达 13.05 mg/L,较 25 $^{\circ}\text{C}$ 时提高了 0.49 倍。而臭氧水中产生的羟基自由基浓度与液体温度呈正相关,即液体温度越高,臭氧水中的羟基自由基浓度越高。通气 10 min 后,当液体温度为 5 $^{\circ}\text{C}$ 时,臭氧水中羟基自由基浓度最低为 72.41 $\mu\text{mol/L}$,当液体温度为

25 $^{\circ}\text{C}$ 时,臭氧水中羟基自由基浓度为 109.19 $\mu\text{mol/L}$,大约高出前者的 51.4%。这是由于臭氧在水中极其不稳定,温度越高,臭氧气体在水中稳定性越差,加速了臭氧分解速率,在静态混合器的作用下臭氧气泡继续被分割破碎,进而加速羟基自由基的产生速率;温度越低,臭氧气体在水中高效溶解,其传质系数也增大,羟基自由基浓度降低。

2.2 气液混合方式对臭氧液相浓度和羟基自由基浓度的影响

根据单因素试验可知,当臭氧气体流量为 2 L/min、液体流量为 12 L/min,液体温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ 时,臭氧水中的臭氧液相浓度和羟基自由基浓度较佳。由图 6(a)可知,随着通气时间的增加,采用微孔曝气法达到饱和浓度大约为 6 min,循环射流法在 7 min 左右达到饱和浓度,而新型静态混合器制备的臭氧水在 8 min 左右达到饱和浓度,其臭氧水质量浓度最大为 12.67 mg/L,是微孔曝气法的 1.53 倍。这可能是由于循环液体经静态混合器内流道时,总是存在气液传质阻力,导致臭氧水达到饱和浓度的时间比其他两种方式要长,但臭氧气泡经静态混合器内表面台阶层层切割细化后,气泡直径变小,气液接触面积增大,使臭氧气体高效溶解,最终臭氧水的饱和质量浓度最大。

由图 6(b)可知,通气 10 min 后,采用新型静态混合器法、循环射流法和微孔曝气法时,臭氧水中羟基自由基

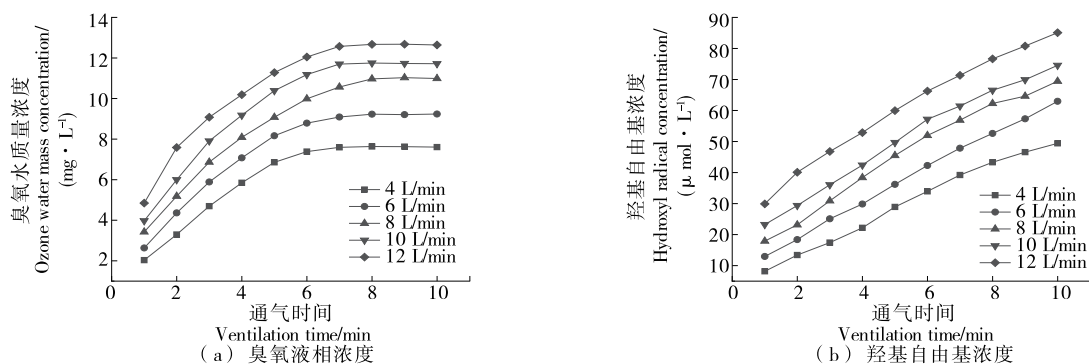


图 4 液体流量对臭氧液相浓度与羟基自由基浓度的影响

Figure 4 The influence of different liquid flow rates on ozone liquid concentration and hydroxyl radical concentration

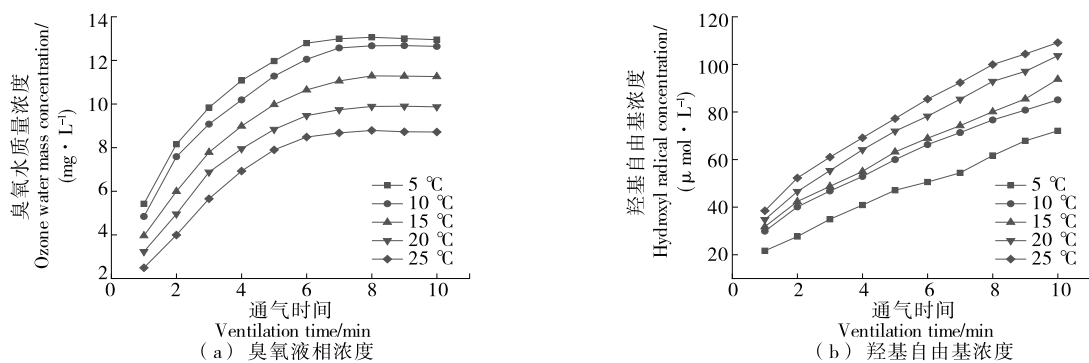


图 5 液体温度对臭氧液相浓度与羟基自由基浓度影响

Figure 5 The influence of different temperatures on the concentration of ozone liquid phase and the concentration of hydroxyl radicals

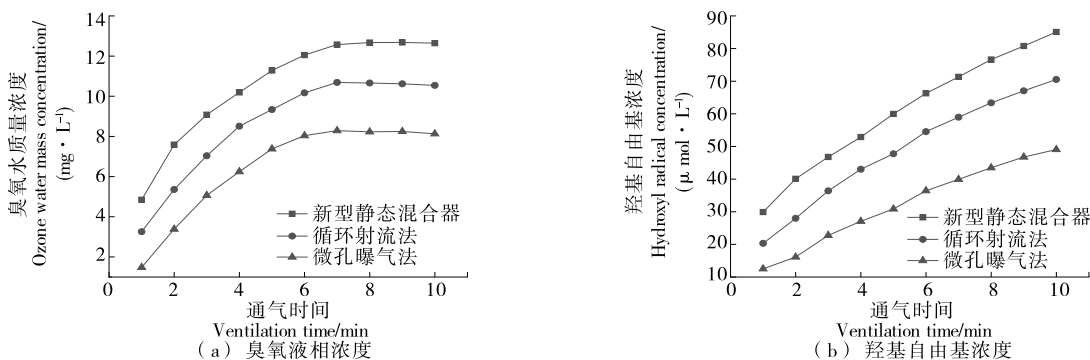


图6 气液混合方式对臭氧液相浓度和羟基自由基浓度的影响

Figure 6 The influence of different gas-liquid mixing methods on the ozone liquid concentration and hydroxyl radical concentration

浓度分别为 85.11, 70.55, 49.08 $\mu\text{mol/L}$, 其新型静态混合器法臭氧水中产生的羟基自由基浓度较循环射流法和微孔曝气法分别提高了 20.6%, 73.4%。臭氧气泡在新型静态混合器作用下, 不断被切割成微纳米级气泡, 激发了羟基自由基的产生; 根据 Milne 等^[19]的研究可知, 羟基自由基的产生与温度、压力、水力空化等因素有关, 臭氧经文丘里射流器初步混合后, 再经新型静态混合器多个内流道强烈的湍流和水力空化作用, 使得臭氧气泡内部形成高压、高温的环境, 导致部分水分子产生气穴内部空化作用热分解为羟基自由基, 大大提高了羟基自由基的产生。循环射流法在无静态混合器的作用下, 只有文丘里管的气液混合效果, 产生的羟基自由基浓度相对较低, 而微孔曝气法的臭氧气泡经曝气盘直接暴露在液体中, 臭氧传质效果差, 其产生的羟基自由基浓度最低。因此, 采用新型静态混合器可以强化臭氧液相传质, 大大提高臭氧水中羟基自由基的产生, 其臭氧水的氧化杀菌能力也会显著提高。

3 结论

采用新型静态混合器可以显著强化臭氧液相传质, 随着气液流量的增加, 臭氧液相浓度也增大。当臭氧气体流量为 2 L/min、液体流量为 12 L/min、液体温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ 时, 臭氧水饱和和质量浓度达到 12.67 mg/L, 其中温度为 5 $^{\circ}\text{C}$ 时, 臭氧液相质量浓度可达 13.05 mg/L。当臭氧气体流量为 2 L/min、液体流量为 12 L/min、液体温度为 10 $^{\circ}\text{C}$ 时, 与循环射流法、微孔曝气法相比, 臭氧水饱和和质量浓度分别提高了 18.6%, 53.2%, 臭氧水中羟基自由基浓度分别提高了 20.6%, 73.4%。后续还可以选取不同结构参数的静态混合器, 研究其对强化臭氧水产生羟基自由基的影响。此外, 针对臭氧水产生的羟基自由基, 可进一步研究臭氧水和羟基自由基的杀菌性能。

参考文献

[1] WYSOK B, URADZINSKI J, GOMOLKAPAWLICKA M. Ozone as an alternative disinfectant[J]. Polish Journal of Food & Nutrition

Sciences, 2006, 15(56): 3-8.

- [2] 袁成豪, 刘永乐, 黄轶群, 等. 臭氧冰制备技术及其在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 224-230.
- YUAN Cheng-hao, LIU Yong-le, HUANG Yi-qun, et al. Ozone ice preparation technology and its application in food preservation[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 224-230.
- [3] HOIGNE J, BADER H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: Inorganic compounds and radicals[J]. Water Research, 1983, 19(2): 993-1 004.
- [4] GAO Mei-ping, ZENG Ze-quan, SUN Bao-chang, et al. Ozonation of azo dye acid red 14 in a microporous tube-in-tube microchannel reactor: decolorization and mechanism[J]. Chemosphere, 2012, 89(2): 190-197.
- [5] 秦月娇, 焦伟洲, 杨鹏飞, 等. 强化臭氧传质的研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 420-426.
- QIN Yue-jiao, JIAO Wei-zhou, YANG Peng-fei, et al. Research progress on enhancing ozone mass transfer[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2): 420-426.
- [6] 曾尚升, 杨宇成, 张娜, 等. 旋转微气泡反应器强化臭氧降解水中对硝基苯酚[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 4 091-4 099.
- ZENG Shang-sheng, YANG Yu-cheng, ZHANG Na, et al. Enhanced ozone degradation of p-nitrophenol in water by rotating microbubble reactor[J]. Progress in Chemical Industry, 2021, 40(7): 4 091-4 099.
- [7] 李森, 尚凯, 李璐, 等. 高密度羟基自由基生成技术的研究[J]. 当代化工, 2019, 48(5): 961-965.
- LI Sen, SHANG Kai, LI Lu, et al. Research on high-density hydroxyl radical generation technology[J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(5): 961-965.
- [8] ROSENFELDT E J, LINDEN K G, CANONICA S, et al. Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Water Research, 2006, 40(20): 3 695-3 704.
- [9] HE Zhi-qiao, LIN Li-li, SONG Shuang, et al. Mineralization of CI reactive blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(2): 376-381.

(下转第 240 页)

(上接第 5 页)

- [10] ÖZCAN A, ŞAHİN Y, KOPARAL A S, et al. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 616(S1/S2): 71-78.
- [11] 熊鑫高原. 超声强化臭氧传质与自由基形成机制研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2019: 56-60.
- XIONG Xin-gao-yuan. Research on ultrasonic enhanced ozone mass transfer and free radical formation mechanism[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019: 56-60.
- [12] WANG Wan-ting, FAN Wei, HUO Ming-xin, et al. Hydroxyl radical generation and contaminant removal from water by the collapse of microbubbles under different hydrochemical conditions[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2018, 229(86): 2-11.
- [13] 蒋丽春, 唐绍明, 游青, 等. 靛蓝二磺酸钠褪色分光光度法测定水中臭氧[J]. *理化检验(化学分册)*, 2011, 47(2): 180-182.
- JIANG Li-chun, TANG Shao-ming, YOU Qing, et al. Decoloration spectrophotometric determination of ozone in water with sodium indigo disulfonate[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemistry)*, 2011, 47(2): 180-182.
- [14] MILAN-SVIAEGO N, WANG Y, CANNON F S, et al. Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries[J]. *Ozone: Science and Engineering*, 2007, 29(6): 461-471.
- [15] 吴春笃, 张波, 储金字, 等. 一种羟基自由基浓度的测定方法: 200810019693.3[P]. 2008-08-13.
- WU Chun-du, ZHANG Bo, CHU Jin-yu, et al. A method for determining the concentration of hydroxyl radicals: 200810019693.3[P]. 2008-08-13.
- [16] FANG X, MARK G, SONNTAG C V. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: The chemistry underlying the terephthalate dosimeter[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1996, 3(1): 57-63.
- [17] MILLER C J, ROSE A L, WAITE T D. Phthalhydrazide chemiluminescence method for determination of hydroxyl radical production: Modifications and adaptations for use in natural systems[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(1): 261-268.
- [18] YILDIRIM A, BALCI M A. Analytical solution for the mass transfer of ozone of the second order from gaseous phase to aqueous phase[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2011, 23(9): 3 795-3 798.
- [19] MILNE L, STEWART I, BREMNER D H. Comparison of hydroxyl radical formation in aqueous solutions at different ultrasound frequencies and powers using the salicylic acid dosimeter[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(3): 984-989.

(上接第 227 页)

- [62] 葛朋焱. 沙棘酵素的加工工艺研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017: 1-44.
- GE Peng-ye. Study on the processing technology of seabuckthorn Jiaosu[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017: 1-44.
- [63] 王巨成. 微生物发酵制备沙棘果浆酵素的研究[J]. *山西林业科技*, 2020, 49(2): 9-12.
- WANG Ju-cheng. Study on preparation of *Hippophae rhamnoides* fruit pulp enzyme by microbial fermentation[J]. *Shanxi Forestry Science and Technology*, 2020, 49(2): 9-12.
- [64] 朱丹丹. 沙棘果渣系列产品加工工艺研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2018: 1-50.
- ZHU Dan-dan. Study on the processing technology of a series of seabuckthorn pumace [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2018: 1-50.
- [65] 林祥群, 马彩梅, 杨国江, 等. 凝固型沙棘酸奶的研制及其评价[J]. *新疆农业科学*, 2016, 53(11): 2 062-2 068.
- LIN Xiang-qun, MA Cai-mei, YANG Guo-jiang, et al. Development and evaluation of set-type sea buckthorn yogurt[J]. *Xinjiang Agricultural Sciences*, 2016, 53(11): 2 062-2 068.
- [66] 周勇, 李伟, 彭祺菲, 等. 沙棘多糖对发酵乳凝胶特性的影响及沙棘多糖酸奶工艺优化[J]. *中国乳品工业*, 2020, 48(7): 26-31.
- ZHOU Yong, LI Wei, PENG Zhen-fei, et al. Effect of seabuckthorn polysaccharide on properties of fermented milk gel and optimization of seabuckthorn polysaccharide yogurt process[J]. *China Dairy Industry*, 2020, 48(7): 26-31.
- [67] 刘晨. 低温发酵技术对沙棘汁酸奶品质的影响[J]. *食品安全导刊*, 2019, 13(3): 137.
- LIU Chen. Effect of low temperature fermentation technology on the quality of seabuckthorn juice yoghurt[J]. *China Food Safety Magazine*, 2019, 13(3): 137.

(上接第 231 页)

- [21] DELIZA R, AICÁNTARA M, PEREIRA R, et al. How do different warning signs compare with the guideline daily amount and traffic-light system? [J]. *Food Quality and Preference*, 2019 (80): 103821.
- [22] PAULINE D, MÉJEAN C, CHANTAL J, et al. Objective understanding of front-of-package nutrition labels among nutritionally at-risk individuals[J]. *Nutrients*, 2015, 7(8): 7 106-7 125.
- [23] BLADES M, BUSSELL G. Nutritional profiling vs guideline daily amounts as a means of helping consumers make appropriate food choices[J]. *Nutrition & Food Science*, 2005, 35(5): 337-343.
- [24] 黄泽颖. 食品标签营养素参考值舆情监测、网络关注度与预测[J]. *食品与机械*, 2020, 36(9): 12-17.
- HUANG Ze-ying. The public opinion monitoring, network attention and forecasting the reference values of the labeled food nutrition[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(4): 12-25.