

槽式超声场降解甲萘威的动力学和影响因素分析

陈海清¹, 曹雁平^{1,2,*}, 肖俊松^{1,2}, 王 蓓^{1,2}, 孙 佳¹, 王 超¹

(1.北京工商大学食品学院, 北京 100048;

2.食品添加剂与配料北京市高校工程研究中心, 北京 100048)

摘 要:采用低功率槽式超声场研究氨基甲酸酯类农药甲萘威降解特性,探讨了功率、频率、温度、pH对甲萘威超声降解的影响。结果表明,50℃、0.45W/cm²、pH6.5时,28、40、50、135kHz相比较,135kHz降解率最大,100min后约有40.1%的甲萘威降解;50kHz、50℃、pH6.5下,0.45W/cm²的降解率为0.05W/cm²的4.3倍,降解速率随功率递增;50kHz、0.45W/cm²、pH6.5时,超声处理100min后,60℃下共有约45%甲萘威降解,是20℃下的10倍,降解率随温度递增;在50kHz、50℃、0.45W/cm²条件下,pH8.0的弱碱水溶液可使超声场中甲萘威降解率增加至pH6.5条件下的2.8倍。超声场中甲萘威的降解特性符合一级反应动力学规律,表观指前因子增大为非超声场中的1.4倍,表观活化能比对应非超声条件下减小9.4%。

关键词:超声, 甲萘威, 农药, 降解

Analysis of the impact factors and kinetics of the sonolytic degradation of carbaryl using ultrasonic bath

CHEN Hai-qing¹, CAO Yan-ping^{1,2,*}, XIAO Jun-song^{1,2}, WANG Bei^{1,2}, SUN Jia¹, WANG Chao¹

(1.College of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2.Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing 100048, China)

Abstract:Carbaryl, one of carbamate pesticides, in deionized water, has been studied for its degradation under the radiation of low power ultrasonic bath. Effects of power, frequency, temperature, pH on the ultrasonic degradation of carbaryl has been studied. The result showed that under the experiment condition of 50℃、0.45W/cm²、pH6.5, the degradation rate of carbaryl in 135kHz ultrasonic bath was the highest among 28, 40, 50, 135kHz, was about 40.1% after 100min ultrasonic treatment. The degradation rate increased with power, under the experiment condition of 50kHz, 50℃, pH6.5, the degradation rate of 0.45W/cm² was 4.3 times of 0.05W/cm². Under the experiment condition of 50kHz, 0.45W/cm², pH6.5, after ultrasonic treatment for 100min, there are nearly 45% carbaryl degradates and which is about 10 times of the degradation rate under 20℃. Under the experiment condition of 50kHz, 50℃, 0.45W/cm², the pH8.0 weak base solution increased the carbaryl degradation rate to 2.8 times of the pH6.5 solution. It was found that the carbaryl degradation process under the ultrasonic radiation were consonant with the apparent pseudo-first-order reaction by the kinetics investigation. The apparent pre-exponential factor increased 40% compared with the original non-ultrasonic condition, the apparent activation energy decreased 9.4% compared with the original non-ultrasonic condition.

Key words: ultrasonic; carbaryl; pesticide; degradation

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)02-0112-05

槽式超声设备广泛应用于蔬菜、水果等食品原材料的清洗操作, 超声场中空化泡随声波发生周期性振荡崩溃, 产生湍动、微扰等效应^[1], 对于清洗表面凹凸不平、纹理复杂的食材如叶类蔬菜、黄瓜等效果

优良^[2-5]。研究表明, 超声清洗不但可去除果蔬表面污泥、肥料、微生物, 对一些残留的农药也有良好去除效果^[6-10]。超声气泡空化崩溃的瞬间产生热点和超高压, 有可能产生·OH等氧化能力很强的自由基, 共同作用于水中有机分子, 使其降解, 从而对水中农残具有降解清除作用^[11-14]。国内已有研究报道了应用功率超声降解农药甲胺磷、乙酰甲胺磷^[8-15], 国外有研究应用声强2.5W/cm²的超声场配合紫外光协同降解农药甲萘威^[16]。上述文献中超声场功率均较大, 对农药降解效果好, 但应用于去除果蔬表面农药则可能对

收稿日期: 2012-09-03 * 通讯联系人

作者简介: 陈海清(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品化学。

基金项目: 国家“十二五科技支撑重点项目”(2011BAD23B02); “食用色素制备关键技术研究及产业化”; 学科与研究生教育——食品学科特色教学科研创新平台建设(PXM2012_014213_000063)。

果蔬组织造成伤害^[5]。王海鸥等^[6]研究了超声波臭氧组合果蔬清洗机去除草莓表面的农药敌敌畏、乙酰甲胺磷、乐果,结果表明三种农药的去除率均达80%以上,但未提及清洗至水中的农药能否被超声场进一步降解去除。本文研究超声清洗条件下农药甲萘威的超声降解效果,所采用的低功率槽式超声场容积大,适用于清洗果蔬,最大声强仅为0.45W/cm²,清洗时不会对果蔬组织造成明显破坏。本文中探讨了功率、频率等因素对超声场中甲萘威降解效果的影响,并尝试描述了非超声和超声场中甲萘威降解的动力学特征。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

甲萘威标准品(>99%) sigma; 甲醇 色谱纯,美国Fisher公司; 盐酸、氢氧化钠 分析纯,北京化工厂。

JXD-02型槽式超声设备(28、40、50、135kHz) 北京金星超声波设备技术有限公司; DCW-3506型低温恒温循环水浴槽 宁波新芝生物科技股份有限公司; pH计 梅特勒-托利多仪器有限公司; 高效液相色谱仪(2695)、二极管阵列检测器(2996) 美国Waters公司。

1.2 实验方法

1.2.1 甲萘威储备液的配制及标准曲线 准确称取100mg甲萘威标准品,甲醇溶解,100mL容量瓶定容,配成1000mg/L标准储备液,保存于4℃冰箱待用。

1.2.2 甲萘威水溶液的配制及样品制备 甲萘威水溶液配制:向500mL去离子水中加入1000mg/L的甲萘威储备液0.5mL,水溶液中甲萘威质量浓度为0.5mg/L。用0.1mol/L稀盐酸或氢氧化钠溶液分别调节pH6、6.5、7、7.5、8。

样品制备:将配制好的500mL甲萘威溶液盛放于直径150mm、高150mm圆柱形不锈钢反应器中。放入槽式超声场,一定条件下超声处理100min,每隔20min取样一次。样品经0.45μm水系滤膜过滤后,高效液相色谱检测分析。

1.2.3 超声场降解甲萘威 a.在超声场功率0.45W/cm²、水浴温度50℃、pH6.5下,分别研究28、40、50、135kHz下甲萘威降解效果。

b.经过对市场上现有的果蔬清洗设备的调查,清洗频率集中在20~68kHz之间,结合频率实验的结果,选择20~68kHz内对甲萘威降解效果最明显的频率为后续实验的研究条件,即选择在50kHz下进行后续实验。在超声场频率50kHz、水浴温度50℃、pH6.5下,分别研究超声功率0.05、0.15、0.25、0.35、0.45W/cm²时甲萘威降解效果。

c.在超声场频率50kHz、功率0.45W/cm²、pH6.5下,分别研究温度为20、30、40、50、60℃时甲萘威的降解效果。

d.在超声场频率50kHz、功率0.45W/cm²、水温50℃下,研究pH6、6.5、7、7.5、8时甲萘威的降解效果。

e.反应级数的确定及速率常数的确定:超声场频率50kHz、功率0.45W/cm²、水温50℃、pH6.5,甲萘威初始质量浓度分别为0.5、0.75、1、1.5、2mg/kg,尝试

零级、一级、二级动力学方程处理实验结果,即分别以 $c-t$ 、 $\ln(c/c_0)-t$ 、 $1/(c-c_0)-t$ 作图,选用其中线性回归分析时相关系数最大动力学方程来描述超声场中甲萘威的降解过程,并计算20、30、40、50、60℃下的反应速率常数。

f.表观活化能 E_a 和表观指前因子A的计算:根据Arrhenius公式 $\ln k = -E_a/(RT) + \ln A$, $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,从而计算出反应的表观活化能 E_a 和表观指前因子A。

1.2.4 高效液相色谱分析 色谱条件:柱型:Sunfire C₁₈色谱柱(4.6mm×150mm, 5μm);流动相A:甲醇;流动相B:超纯水;等度洗脱条件:甲醇、超纯水体积比为7:3;流速:0.9mL/min;柱温:29℃;进样量:10.0μL;检测器:二极管阵列检测器;检测波长:280nm。

1.3 甲萘威降解率计算

甲萘威降解率的计算采用如下公式:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

式中: C_0 为超声场处理前甲萘威初始质量浓度; C_t 为超声场处理t分钟后水溶液中甲萘威质量浓度。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及其相关系数

用超纯水将储备液稀释成0.10、0.50、1、5、10mg/L标准溶液系列。按选定色谱条件进样,以标准溶液中甲萘威的质量浓度(X)和色谱峰面积(Y)作标准曲线,在0.1~10mg/L范围内线性关系良好,其线性方程 $y=18751x-961.22$,相关系数 $R^2=0.9999$ 。

2.2 超声频率对甲萘威降解效果的影响

如图1所示,135kHz下超声场对甲萘威的降解效果最明显,100min后甲萘威降解约46%。50kHz下,超声场辐射100min后,甲萘威降解率约为30%,仅次于135kHz的降解效果。40kHz和28kHz超声场中甲萘威降解率均较低,100min后分别降解7%和4%。Khoobdel等^[6]的研究也表明与较低频率35kHz相比,130kHz下甲萘威降解速率更快。郭洪光等^[7]研究了农药乐果在200、400、600、800kHz超声场中的降解情况,发现农药乐果降解率先随着超声频率增加而增加,在600kHz下达到最高降解率,800kHz下乐果降解率开始减小,说明超声场降解特定有机污染物时存在最佳频率值。而本次实验选取的超声频率均较低,分别是28、40、50、135kHz,可能还未达到最佳频率值,所以实验中甲萘威降解率表现为随超声频率单调递增。

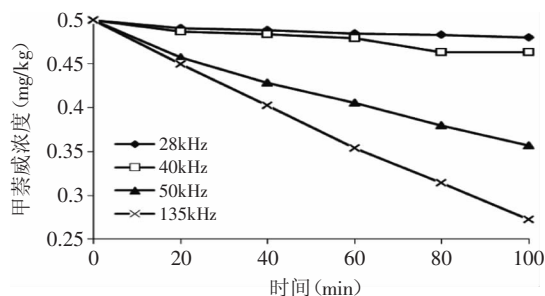


图1 超声频率对甲萘威降解的影响

Fig.1 Effect of ultrasonic frequency on the degradation of carbaryl

2.3 超声功率对甲萘威降解效果的影响

如图2所示,超声频率50kHz,功率为0.05W/cm²时,100min后仅有约4%的甲萘威降解,降解效果不明显。超声功率0.15、0.25、0.35、0.45W/cm²时,100min后甲萘威降解率分别约为0.05W/cm²条件下的1.8、2.5、3.2、4.3倍,超声场中甲萘威降解速率与功率成正比。功率增加,超声波振幅增加,空化效应更明显,因而实验条件下超声场中甲萘威降解率随功率增加而增大,钟爱国等^[9]研究超声场降解甲胺磷废水时发现22~80W/cm²范围内其降解率随功率递增,功率在80W/cm²以上甲胺磷降解率减小。本次实验中超声场功率很小,均在能使降解率随功率递增的范围内。

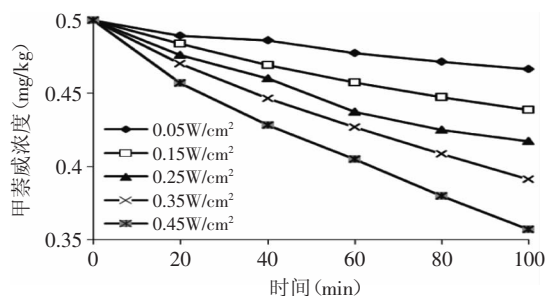


图2 超声功率对甲萘威降解的影响

Fig.2 Effect of ultrasonic power on the degradation of carbaryl

2.4 温度对甲萘威降解效果的影响

如图3所示,实验条件下,温度升高甲萘威降解率增大。通常温度升高,化学反应速率增加。温度每升高10℃,化学反应速率会加快2~3倍。但超声场中溶液本体温度升高通常不利于有机物降解,因为溶液表面雾化严重,散射损耗增加;同时蒸汽压随温度升高,更多气体进入空化泡内,在气泡崩溃过程中起到缓冲作用,从而降低空化强度^[8,18]。以上两种效果相反的因素共同影响超声场中甲萘威降解率。实验条件下,甲萘威降解率随温度升高而增大,可能因为实验采用的槽式超声场属于一种较弱的声场,实验中最大声强仅为0.45W/cm²,此条件下超声空化强度低,所以提高温度所产生的空化抑制对实验结果整体贡献不明显;而温度升高会显著加快甲萘威水解速率^[20],两种因素综合影响的结果表现为溶液本体温度升高有利于提高甲萘威降解率。60℃下,50kHz、0.45W/cm²超声场处理100min,能使水中约45%的甲萘威降解。

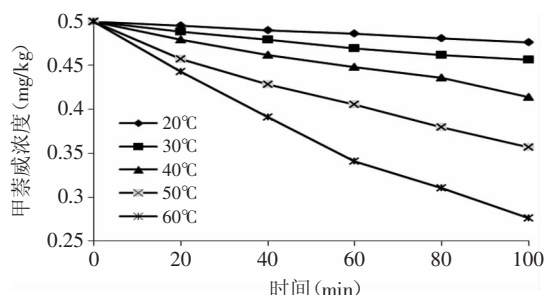


图3 温度对甲萘威降解的影响

Fig.3 Effect of temperature on the degradation of carbaryl

2.5 溶液pH对甲萘威降解效果的影响

溶液pH增加会显著增加超声场中甲萘威的降解

率,而pH略微降低会使超声场中甲萘威更稳定。如图4所示,pH6,100min内甲萘威降解率仅为去离子水pH6.5条件下的15%。调节pH为8后,甲萘威降解率增至去离子水pH6.5条件下2.8倍。张晓明等^[19]的研究表明,升高pH会显著加快甲萘威的水解速率,去离子水中甲萘威初始质量浓度为10mg/kg时,pH9时水解半衰期缩短为pH7时的7.7%。

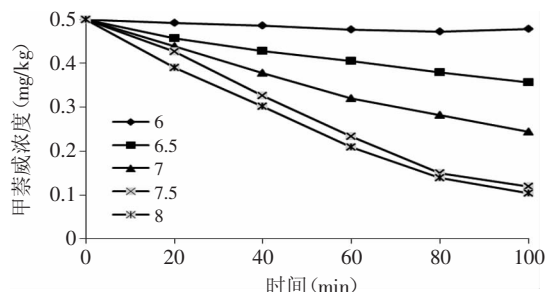


图4 pH对甲萘威降解的影响

Fig.4 Effect of pH on the degradation of carbaryl

实验对比了在pH6、6.5、7、7.5、8条件下,水浴加热与超声场对甲萘威降解效果的影响,如图5所示。相同温度下,水浴加热100min后,甲萘威降解率均低于对应温度下超声场中的降解率。

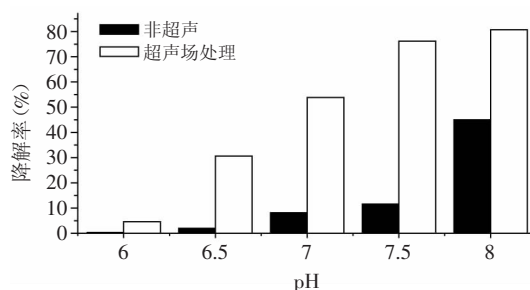


图5 水浴加热与超声场处理100min后各pH下甲萘威降解率对比

Fig.5 Comparison the effect of pH on the degradation of carbaryl with and without ultrasound treatment

2.6 非超声与超声场中甲萘威降解动力学参数对比

尝试采用表观拟零级、一级、二级动力学方程处理实验数据,发现用一级动力学方程拟合时相关系数最高,因此采用一级动力学方程描述水溶液甲萘威的降解过程。甲萘威初始质量浓度为 C_0 ,t时刻质量浓度为 C ,以 $\ln(C_0/C)$ 对反应时间 t 作图,得到各浓度下一级反应特征方程如表1所示。50℃下的五个浓度甲萘威溶液反应速率方程相关系数 R^2 均大于0.94,呈现较好的线性关系,五个浓度下反应速率常数 k 之间

表1 不同初始浓度甲萘威在非超声场中 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的回归方程

Table 1 Regression equations of $\ln(C_0/C)$ against t for carbaryl at various initial concentrations without ultrasonic treatment

初始浓度(mg/L)	一级反应特征方程	R^2	RSD(%)
0.25	$y=0.00022x$	0.9419	<7.2
0.5	$y=0.00019x$	0.9977	<8.8
1	$y=0.00018x$	0.9771	<7.9
1.5	$y=0.0002x$	0.9909	<4.0
2	$y=0.00016x$	0.9828	<6.0

的平均偏差在3.1%以内。

研究不同温度下非超声水浴加热时甲萘威降解的反应速率常数。用pH6.5的去离子水配制初始质量浓度0.5mg/kg甲萘威溶液,分别设置水浴温度为20、30、40、50、60℃。以 $\ln(C_0/C)$ 对反应时间 t 作图,得到各温度下一级反应特征方程如表2所示。五个温度下甲萘威 $\ln(C_0/C)$ 对 t 回归方程的相关系数 R^2 均大于0.97,线性关系良好,相对标准偏差在9.2%以内。实验条件下,甲萘威在槽式超声场中的降解可以用一级反应动力学方程来描述。

表2 不同温度下甲萘威在非超声场中 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的回归方程

Table 2 Regression equations of $\ln(C_0/C)$ against t for carbaryl in different temperatures without ultrasonic treatment

温度(℃)	一级反应特征方程	R^2	RSD(%)
20	$y=0.00003x$	0.9923	<8.8
30	$y=0.00005x$	0.9967	<9.2
40	$y=0.0001x$	0.9972	<8.2
50	$y=0.0002x$	0.9977	<8.1
60	$y=0.0006x$	0.9797	<6.2

根据Arrhenius公式 $\ln k = -E_a/(RT) + \ln A$, $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,计算出非超声水浴加热条件下水溶液中甲萘威降解的活化能 E_a 和指前因子 A 。以 $\ln k - 1/T$ 作图,所得线性关系如图6所示。非超声场中甲萘威降解的活化能 $E_a=57045.68\text{kJ/mol}$,指前因子 $A=415401\text{s}^{-1}$ 。

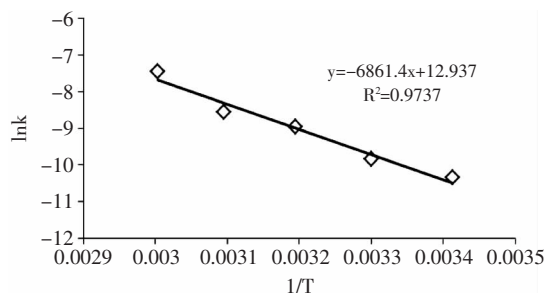


图6 非超声场中反应速率常数与温度间的关系

Fig.6 Relationship between reaction rate constant and temperature for carbaryl decomposition in non-ultrasonic field

曾有文献^[21-22]尝试用表观拟一级动力学方程描述超声场中有机污染物的降解过程,本文尝试采用表观拟零级、一级、二级动力学方程处理实验数据,发现用一级动力学方程拟合时相关系数最高,因此采用一级动力学方程描述水溶液甲萘威的降解过程。甲萘威初始质量浓度为 C_0 , t 时刻质量浓度为 C ,以 $\ln(C_0/C)$ 对反应时间 t 作图,得到各浓度下一级反应特征方程如表3所示。50℃下的五个浓度超声场中甲萘威的反应速率方程相关系数 R^2 均大于0.98,线性关系良好,五个浓度下反应速率常数 k 之间的平均偏差在3.2%以内。

研究不同温度下超声场中甲萘威降解的反应速率常数,以确定50kHz槽式超声场中甲萘威的动力学方程。用pH6.5的去离子水配制初始质量浓度0.5mg/kg甲萘威溶液,分别设置超声场中水体温度为20、30、40、50、60℃。以 $\ln(C_0/C)$ 对反应时间 t 作图,得到各温度下一级反应特征方程如表4所示。五个温度下甲萘

表3 不同初始浓度甲萘威在超声场中 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的回归方程

Table 3 Regression equations of $\ln(C_0/C)$ against t for carbaryl at various initial concentrations with ultrasonic treatment

初始浓度(mg/L)	一级反应特征方程	R^2	RSD(%)
0.25	$y=0.0038x$	0.9930	<12.3
0.5	$y=0.0035x$	0.9894	<9.7
1	$y=0.003x$	0.9992	<9.7
1.5	$y=0.0025x$	0.9813	<7.8
2	$y=0.0024x$	0.9941	<4.5

表4 不同温度下甲萘威在超声场中 $\ln(C_0/C)$ 与时间 t 的回归方程

Table 4 Regression equations of $\ln(C_0/C)$ against t for carbaryl in different temperatures with ultrasonic treatment

温度(℃)	一级反应特征方程	R^2	RSD(%)
20	$y=0.0005x$	0.9995	<10.4
30	$y=0.001x$	0.9894	<11.8
40	$y=0.0018x$	0.9911	<12.7
50	$y=0.0035x$	0.9894	<9.7
60	$y=0.006x$	0.9973	<9.8

威 $\ln(C_0/C)$ 对 t 回归方程的相关系数均大于0.97,线性关系良好。

$\ln k$ 对 $1/T$ 作图,根据Arrhenius公式计算出超声场中甲萘威降解的表观活化能 $E_a=51683.98\text{kJ/mol}$,表观指前因子 $A=802109\text{s}^{-1}$,如图7所示。指前因子反映了反应过程中活化分子的碰撞频率,超声场中甲萘威降解的表观指前因子增大为非超声场中的1.4倍,说明超声场作用下,反应物分子的有效碰撞频率增加,从而加快了反应速率;表观活化能比非超声场中减小9.4%,表观速率常数是对应非超声条件下的193%。上述变化都说明外加超声场强后,水溶液中甲萘威的降解反应更易进行。

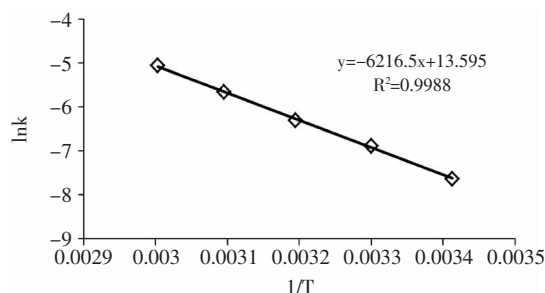


图7 超声场中反应速率常数与温度间的关系

Fig.7 Relationship between reaction rate constant and temperature for carbaryl decomposition with ultrasound treatment

3 结论

在超声场辐射下,水溶液中甲萘威的降解速率增加。实验条件下,超声场中甲萘威降解率随超声功率、频率、水体温度递增。由于功率、频率、温度上升会增强超声场空化效应,从而加速农药的降解;而溶液pH的升高会加速甲萘威的水解,从而增加超声场中甲萘威的降解量。50℃下,50kHz、0.45W/cm²超声场中,经过100min的超声场处理有31%的甲萘威降解。超声场中甲萘威降解的表观指前因子增大为对应非超声条件下的1.4倍,说明超声场使反应物分

子的有效碰撞频率增加;表观活化能比对应非超声条件下减小9.4%,表观速率常数比非超声条件下增加93%,说明外加超声场加快了甲萘威降解的反应速率。而槽式超声场中甲萘威的降解产物和反应途径还有待进一步研究。

参考文献

- 子的有效碰撞频率增加;表观活化能比对应非超声条件下减小9.4%,表观速率常数比非超声条件下增加93%,说明外加超声场加快了甲萘威降解的反应速率。而槽式超声场中甲萘威的降解产物和反应途径还有待进一步研究。
 - ### 参考文献
 - [1] 秦炜,原永辉,戴献元. 超声场对化工分离过程的强化[J]. 化工进展,1995,14(1):1-5.
 - [2] 李雅莉. 超声波清洗的原理和实际应用[J]. 清洗世界,2006(7):31-35.
 - [3] 庞斌,胡志超. 超声波技术在果蔬加工中的应用[J]. 农机化研究,2010(4):217-220.
 - [4] 王海鸥,胡志超,吴峰,等. 超声波臭氧组合果蔬清洗机设计与实验[J]. 农业机械学报,2011,42(7):165-169.
 - [5] 张学杰,郭科,李琨,等. 超声波清洗对胡萝卜和普通白菜洁净度的影响[J]. 中国蔬菜,2011(1):89-91.
 - [6] 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.
 - [7] 袁亚宏,王周利,蔡瑞,等. 苹果汁中拟除虫菊酯类农药的超声波-TiO₂催化去除[J]. 农业机械学报,2011,42(11):124-129.
 - [8] 钟爱国. 功率超声波诱导降解水体中乙酰甲胺磷[J]. 水处理技术,2001,27(1):47-49.
 - [9] 钟爱国. 超声波诱导降解甲胺磷[J]. 化工环保,2000,20(2):17-19.
 - [10] Collings A F, Gwan P B. Ultrasonic destruction of pesticide contaminants in slurries[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2010,17(1):1-3.
 - [11] 吴葛洋,曹雁平,王蓓,等. 超声场对固定化木瓜蛋白酶的
 - [12] 许楠,卓雅,曹雁平,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)在超声场中热稳定性的动力学[J]. 食品科学,2011,32(21):86-90.
 - [13] Zhang Y Y,Zhang Z,Chen F,et al. Effect of sonication on eliminating of phorate in apple juice[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2012,19(1):43-48.
 - [14] Kidak R, Ince N H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols:A review of current research[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2006,13(3):195-199.
 - [15] 孙红杰,张志群. 超声降解甲胺磷农药废水[J]. 中国环境科学,2002,22(3):19-22.
 - [16] Khoobdel M,Shayeghi M,Golsorkhi S,et al. Effectiveness of Ultrasound and Ultraviolet Irradiation on Degradation of Carbaryl from Aqueous Solutions[J]. Iranian Journal of Arthropod-Borne Diseases,2010,4(1):47-53.
 - [17] 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.
 - [18] Bhatnagar A, Cheung H M. Sonochemical Destruction of Chlorinated C1 and C2 Volatile Organic Compounds in Dilute Aqueous Solution[J]. Environment Science Technology,1994,28(8):1481-1486.
 - [19] 张晓明,周志强,徐彦军,等. 甲萘威在水环境中的水解及其影响因素[J]. 环境化学,2006,25(5):580-583.
 - [20] 罗永宏,宋超,陈家长. 氨基甲酸酯类农药甲萘威的毒理学及环境归趋研究进展[J]. 江苏农业科学,2012,40(1):324-329.
 - [21] 王西奎,陈贯虹,国伟林. 水溶液中甲基橙的超声化学降解动力学研究[J]. 环境污染与防治,2004,26(1):6-13.
 - [22] 刘越男,吕效平,韩萍芳. 超声气升式环流反应器降解乐果水溶液的动力学研究[J]. 环境科学,2008,29(6):1502-1507.

(上接第111页)

- [1] in gellan gum solutions during gelation process studied by gradient NMR[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 26(1): 28–32.
- [2] Dai L, Liu X, Liu Y, et al. Critical behavior at sol–gel transition in gellan gum aqueous solutions with KCl and CaCl₂ of different concentrations[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 81(2): 201–212.
- [3] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化工出版社, 2004: 216–226.
- [4] Yang L, Paulson A T, Nickerson L T. Mechanical and physical properties of calcium–treated gellan films[J]. Food Research International, 2010, 43(5): 1439–1443.
- [5] Panouill   M, Garde V L. Gelation behaviour of gelatin and alginate mixtures[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(4): 1074–1080.
- [6] Karim A A, Bhat R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 644–656.
- [7] 张晓敏, 张捷, 李锋. 水晶肴肉中卤冻的抗融化性质的研究[J]. 食品工业科技, 2008(9): 124–126.
- [8] Jennifer C, Harrington, Morris E R. Conformational ordering and gelation of gelatin in mixtures with soluble polysaccharides[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(2): 327–336.
- [9] Morris E R, Nishinari K, Rinaudo M. Gelation of gellan – A review[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 28: 373–411.
- [10] 黄来发. 食品增稠剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 266–267.
- [11] Huang M, Kennedy J F, Li B, et al. Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan, and glucomannan: A texture profile analysis study[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69: 411–418.
- [12] Pranoto Y, Lee C M, Park H J. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and κ -carrageenan[J]. LWT, 2007, 40(5): 766–774.
- [13] 宗迪, 钟芳, 麻建国. 低质量分数结冷胶的流变性质[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22: 19–24.
- [14] Ogawa E, Takahashi R, Yajima H, Nishinari K. Effects of molar mass on the coil to helix transition of sodium–type gellan gums in aqueous solutions[J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(2–3): 378–385.
- [15] Banerjee S, Bhattacharya S. Compressive textural attributes, opacity and syneresis of gels prepared from gellan, agar and their mixtures[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 102: 287–292.
- [16] Lau M H, Tang J, Paulson A T. Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels[J]. Food Research International, 2000, 33(8): 665–671.
- [17] Lee K Y, Shim J, Bea I Y, et al. Characterization of gellan/gelatin mixed solutions and gels[J]. LWT, 2003, 36: 795–802.