



相启森,董闪闪,郑凯茜,等. 大气压冷等离子体在食品农药残留和真菌毒素控制领域的应用研究进展[J]. 轻工学报,2022,37(3):1-9.
XIANG Q S, DONG S S, ZHENG K X, et al. Research progress of atmospheric cold plasma in the control of food pesticide residues and mycotoxins[J]. Journal of Light Industry, 2022, 37(3): 1-9.
DOI:10.12187/2022.03.001

大气压冷等离子体在食品农药残留和真菌毒素控制领域的应用研究进展

相启森,董闪闪,郑凯茜,王少丹,刘骁

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001

摘要:在简述大气压冷等离子体(Atmospheric Cold Plasma, ACP)概念和产生方式的基础上,综述了国内外 ACP 降解食品中农药残留和真菌毒素的研究进展,并归纳分析了 ACP 对农药残留和真菌毒素的降解机制及影响其降解效果的因素。认为:ACP 能有效降解食品中的农药残留和真菌毒素,其机制是产生的活性物质导致农药与真菌毒素结构中的化学键断裂,从而实现有毒物质的降解,而 ACP 类型和处理参数、放电气体特性、农药及真菌毒素性质等均会影响降解效果。因此,在实际应用中应系统优化 ACP 处理参数,以达到最佳降解效果。未来应加强降解产物的安全性评估、ACP 设备研发等,以促进 ACP 在食品工业中的产业化应用。

关键词:大气压冷等离子体;农药残留;真菌毒素;降解机制

中图分类号:TS201.1 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2022)03-0001-09

0 前言

农药残留是指在农业生产使用农药后,残留于生物体、农副产品和环境中的微量农药及其有毒代谢物的总量^[1]。真菌毒素又称为霉菌毒素,是真菌在适宜温度、湿度条件下产生的次级代谢产物,会造成食品、饲料等的污染^[2-3]。农药残留和真菌毒素具有潜在致癌性、致畸性和致突变性,严重威胁食品安全和消费者身体健康^[4-6]。因此,控制食品中农药残留和真菌毒素污染对于保证食品安全和消费者身体健康具有重要意义。目前,食品中农药残留和真菌毒素的控制方法主要包括物理方法^[7-10](清洗、吸附等)、化学方法^[11-12](添加洗涤剂、化学氧化剂

等)、生物方法^[13-15](微生物降解、酶降解等)等。传统物理方法的降解能力较低,而化学方法和生物方法会导致二次污染^[1]。近年来,超高压、超声波、紫外线等新型物理非热加工技术成为食品工程领域的研究前沿,其在食品有害物质降解方面的应用受到业界广泛关注^[16]。大气压冷等离子体(Atmospheric Cold Plasma, ACP)是一种新型食品非热加工技术,具有处理温度低、高效、无污染等优点,在食品杀菌保鲜、农药残留、真菌毒素降解等方面具有潜在的应用前景^[17-18]。本文拟综述国内外 ACP 降解食品中农药残留和真菌毒素的研究进展,并总结农药残留和真菌毒素的降解机制及对降解作用的主要影响因素,以期为该技术在食品安全控制中的实际应用提供理论参考。

收稿日期:2021-03-29;修回日期:2022-04-13

基金项目:NSFC-河南联合基金项目(U1704113);河南省自然科学基金优秀青年基金项目(212300410090);河南省自然科学基金青年项目(202300410497)

作者简介:相启森(1984—),男,山东省枣庄市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为食品加工与安全控制。E-mail:xiangqisen2006@163.com

通信作者:刘骁(1987—),男,山东省潍坊市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为食品加工与安全控制。E-mail:liuxiao19870515@163.com

1 ACP 概述

等离子体(Plasma)是一种整体呈电中性的电离气体,由电子、正负离子、自由基、基态或激发态分子等组成,具有能量高、活性成分丰富等优点^[19-20]。根据带电粒子、电子等温度的不同,等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体,其中低温等离子体依据热力学平衡状态的不同又可分为热等离子体(局部热力学平衡等离子体)和冷等离子体(非热力学平衡等离子体)^[17,21-22]。热等离子体的温度约为 2×10^4 K,而冷等离子体的温度则接近室温(300~1000 K)^[23]。ACP 通常指在大气压条件下产生的冷等离子体,属于低温等离子体,也是一种非热力学平衡等离子体。在大气压条件下采用电磁场激发气体是产生 ACP 的常用方法,其放电类型主要包括介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)、电晕放电(Corona Discharge, CD)、等离子体射流(Plasma Jet, PJ)、微波放电(Microwave Discharge, MD)等^[24-26](见图 1)。

2 ACP 在食品农药残留和真菌毒素降解中的应用

2.1 在农药残留降解中的应用

ACP 因在降解农药残留方面具有高效、快速、

无污染等优点而受到业界的广泛关注。相关研究^[27-32]证实,ACP 能够有效降解番茄汁、玉米、芒果等食品中残留的农药(见表 1)。

国内外学者在研究 ACP 对食品中农药残留降解作用的同时,也系统评价了 ACP 处理对食品营养、感官品质等指标的影响。M. Ali 等^[27]研究发现,DBD 等离子体处理对番茄汁的总色差、抗氧化能力、总黄酮和总酚含量均无显著影响,但会造成番茄汁 pH 值的略微降低、总可溶性固形物含量和褐变指数的显著升高。K. T. K. Phan 等^[28]研究发现,GAD 等离子体处理对芒果的总可溶性固形物含量、质地和色泽均无显著影响,但会造成可滴定酸度和总酚含量的显著降低、类胡萝卜素含量的显著升高。谢瑾琢等^[29]研究发现,DBD 等离子体处理既能有效降解玉米表面的毒死蜱,也能降低玉米籽粒的水分含量,从而更有利于玉米的贮藏;同时,玉米中维生素 B₂ 的含量并未发生显著变化。

此外,为了使 ACP 处理更均匀,一些学者将水作为介质,用 ACP 制备得到一种活性溶液-等离子体活化水(Plasma-activated Water, PAW)^[33-35]。Y. P. Zheng 等^[36]研究发现,PAW 清洗能够显著降低葡萄表面辛硫磷的残留量,且降解效果随 PAW 制备时间的延长而显著增强。经无菌水浸泡 10 min 后,葡萄表面辛硫磷的残留量无显著变化,而经 PAW-30

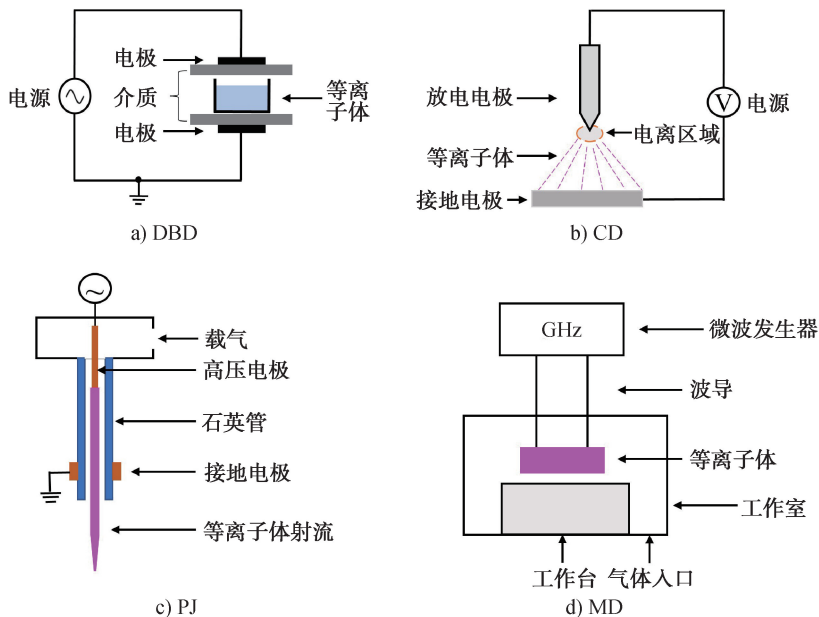


图 1 ACP 产生方式示意图^[24-26]

Fig. 1 Schematical depiction of electrical discharges for the ACP^[24-26]

表 1 ACP 在食品农药残留降解方面的应用研究
Table 1 Application of ACP in pesticide residue degradation of foods

研究对象	农药残留种类	ACP 类型	处理参数	实验结果	参考文献
番茄汁	敌菌灵	DBD 等离子体	输入电压 45 V, 频率 10 kHz, 时间 4 min 和 5 min	经 DBD 等离子体处理 4 min 和 5 min 后, 番茄汁中敌菌灵的残留量分别降低了 47% 和 65%	[27]
芒果	毒死蜱和氯氰菊酯	GAD 等离子体	放电功率 600 W, Ar 流速 5 L/min, 时间 5 min	经 GAD 等离子体处理 5 min 后, 芒果表面毒死蜱和氯氰菊酯残留量分别降低了 74.0% 和 62.9%	[28]
玉米	毒死蜱	DBD 等离子体	放电功率 35 W, Ar 流速 0.25 L/min, 时间 60 s, 距离 6 mm	经 DBD 等离子体处理 60 s 后, 玉米表面毒死蜱残留量降低了 87%	[29]
生菜	马拉硫磷和毒死蜱	DBD 等离子体	放电电压 60 kV、70 kV 和 80 kV, 时间 30 s、60 s、90 s、120 s、150 s 和 180 s	经 DBD 等离子体在 80 kV 处理 180 s 后, 生菜表面马拉硫磷和毒死蜱残留量分别降低了 59.0% 和 57.9%	[30]
鲜切苹果、黄瓜	二嗪农和毒死蜱	DBD 等离子体	放电电压 13 kV, 频率 13 kHz, 时间 10 min, 距离 7 mm	经 DBD 等离子体处理 10 min 后, 鲜切苹果、黄瓜表面二嗪农残留量分别降低了 87.38% 和 82.24%, 而毒死蜱含量分别降低了 86.96% 和 33.74%	[31]
玉米	毒死蜱和甲萘威	DBD 等离子体	放电功率 25 W, Ar 流速 1.5 L/min, 时间 60 s, 频率 1.2 kHz, 距离 6 mm	经 DBD 等离子体处理 60 s 后, 玉米表面毒死蜱和甲萘威残留量分别降低了 91.5% 和 73.1%	[32]

(制备 30 min 所得 PAW) 浸泡 10 min 后, 葡萄表面辛硫磷的残留量降低了 73.6%。此外, PAW 处理对葡萄的色泽、硬度、可溶性固形物含量、维生素 C 含量等均无显著影响。G. T. K. Ranjitha 等^[37] 研究发现, PAW 能够有效降低番茄表面毒死蜱的残留量, 最大清除率可达 51.97%, 且 PAW 处理未对番茄的色泽和硬度造成显著影响。

综上所述, ACP 处理可能会对食品品质、营养成分等造成一定影响, 具体影响与食品种类、ACP 处理参数等有关。因此, 在今后的研究中, 应根据食品种类、农药类型等系统优化 ACP 处理参数, 以提高农药残留的降解效果, 并避免对食品品质造成不良影响。

2.2 在真菌毒素降解中的应用

ACP 处理也能有效降解食品中的真菌毒素。X. Y. Wang 等^[38] 研究发现, DBD 等离子体能有效降解格链孢酚 (Alternariol, AOH) 和交链孢酚单甲醚 (Alternariol Monomethyl Ether, AME), 经 DBD 等离子体分别处理 180 s 和 300 s 后, 水溶液中的 AOH 和 AME 几乎完全被降解。表 2 列出了 ACP 在食品

真菌毒素降解方面的应用研究^[39-42]。其中, Y. Devi 等^[39] 研究发现, 经放电功率为 60 W 的 GD 等离子体处理 12 min 后, 花生仁表面黄曲霉毒素 B₁ (Aflatoxin B₁, AFB₁) 和黄曲霉毒素 G₁ (Aflatoxin G₁, AFG₁) 的残留量分别降低了约 94% 和 83%。E. Wielogorska 等^[40] 研究发现, ACP 对玉米表面伏马菌毒素 B₁ (Fumonisin B₁, FB₁)、赭曲霉毒素 A (Ochratoxin A, OTA)、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 (Deoxynivalenol, DON)、玉米赤霉烯酮 (Zearalenone, ZEN)、恩镰孢菌素 B (Enniatin B, ENB) 等真菌毒素也具有较好的降解效果。N. Hojnik 等^[42] 通过扫描电镜和原子力显微镜分析发现, SBD 等离子体处理后的玉米籽粒表现形态和内部结构均无显著变化。B. M. Iqdam^[43] 等研究发现, DBD 等离子体处理也未对小麥籽粒中蛋白质、淀粉含量、色泽等造成显著影响。

综上所述, ACP 除可通过杀灭产毒真菌、干扰真菌毒素生物合成途径进而有效抑制真菌毒素的产生之外, 其产生的活性物质也可直接破坏真菌毒素结构中的化学键, 从而实现对其降解。

表2 ACP在食品真菌毒素降解方面的应用研究
Table 2 Application of ACP in mycotoxins degradation of foods

研究对象	真菌毒素种类	ACP类型	处理参数	实验结果	参考文献
花生仁	AFB ₁ 和AFG ₁	GD等离子体	功率40 W和60 W, 时间0~30 min	经GD等离子体在60 W功率下处理12 min后,花生仁表面AFB ₁ 和AFG ₁ 的残留量分别降低了约94%和83%	[39]
玉米	AFB ₁ 、FB ₁ 、ZEN、OTA、DON和ENB	DBD等离子体	放电电压6 kV,时间5~60 min,频率20 kHz, He中加入体积分数为0.50%或0.75%的O ₂	经DBD等离子体处理20 min后,玉米中FB ₁ 、ZEN和OTA几乎完全降解,ENB的残留量降低了约90%;处理40 min后,玉米中AFB ₁ 的残留量降低了约90%;处理60 min后,玉米中DON的残留量降低了50%	[40]
燕麦粉	T-2毒素和HT-2毒素	DBD等离子体	放电电压2.5 kV,时间10~30 min,气体N ₂ 、O ₂ 、空气和Ar	经DBD等离子体处理30 min后,燕麦粉中T-2毒素降解率分别为43.3%、30.5%、25.9%和15.9%,HT-2毒素降解率分别为38.9%、20.7%、24.0%和12.5%	[41]
玉米	AFB ₁	SBD等离子体	处理强度0.18 W/cm和0.31 W/cm,时间30~480 s	经SBD等离子体在0.31 W/cm条件下处理240 s后,AFB ₁ 几乎完全被降解	[42]

3 ACP降解农药残留和真菌毒素的作用机制

目前普遍认为,ACP对农药残留和真菌毒素的降解作用与其在放电过程中产生的活性物质有关。等离子体放电过程中会产生大量的活性氧(Reactive Oxygen Species, ROS)和活性氮(Reactive Nitrogen Species, RNS),如H₂O₂、O₃、·OH、NO₂⁻、NO₃⁻等,这些活性物质能够造成农药和真菌毒素的化学键断裂,从而发挥降解作用^[44-46]。

3.1 降解农药残留的作用机制

研究^[47]表明,ACP放电过程中产生的自由基、高能电子等活性物质能与农药发生反应,导致其化学键断裂,从而形成低分子质量的降解产物。Y. M.

Hu等^[48]研究发现,DBD等离子体放电过程中产生的·OH在乐果降解过程中起着关键作用。首先,·OH攻击乐果的P=S键形成P=O键,从而生成氧化乐果;随后,氧化乐果的P—S键和S—C键发生断裂,转化成N-甲基乙酰胺等中间产物,而这些中间产物会进一步反应生成PO₄³⁻、H₂O、CO₂等降解产物。L. X. Cong等^[30]研究发现,DBD等离子体降解毒死蜱的作用机制可能是·OH等活性物质造成毒死蜱的P=S等化学键断裂,从而使毒死蜱降解成低分子质量化合物(见图2)。

综上所述,冷等离子体在放电过程中会产生大量的活性物质,这些活性物质与农药结构中的化学键键发生反应并使其断裂,从而使农药降解成低分子质量化合物。等离子体放电过程中产生的电场、紫外光和带

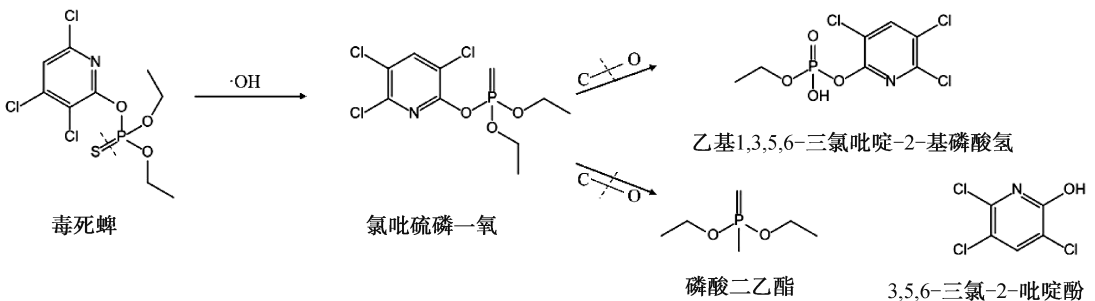


图2 DBD等离子体降解毒死蜱的可能途径^[30]

Fig. 2 Possible degradation pathway of chlorpyrifos by DBD plasma^[30]

电粒子也可能会促进农药的降解,今后应对这些成分的确切作用和潜在机制进行深入研究。此外,ACP 处理后农药降解产物的安全性也有待进一步研究。

3.2 降解真菌毒素的作用机制

ACP 产生的活性物质是导致真菌毒素降解的主要因素。H. Shi 等^[49]研究发现,ACP 中的 ROS 首先氧化 AFB₁ 呋喃环上的 C₈=C₉ 双键并使其发生断裂,最终形成一系列降解产物(见图 3)。S. Q. Wang 等^[50]研究发现,经低温射频等离子体处理后,AFB₁ 产生了 5 种降解产物,所有降解产物都失去了末端呋喃环上的双键;AFB₁ 降解的主要原因是 O·、·OH 等自由基与 AFB₁ 中的双键发生了加成反应,导致 AFB₁ 化学键断裂。然而,在今后的研究中还应系统评价真菌毒素在 ACP 处理后形成降解产物的安全性。

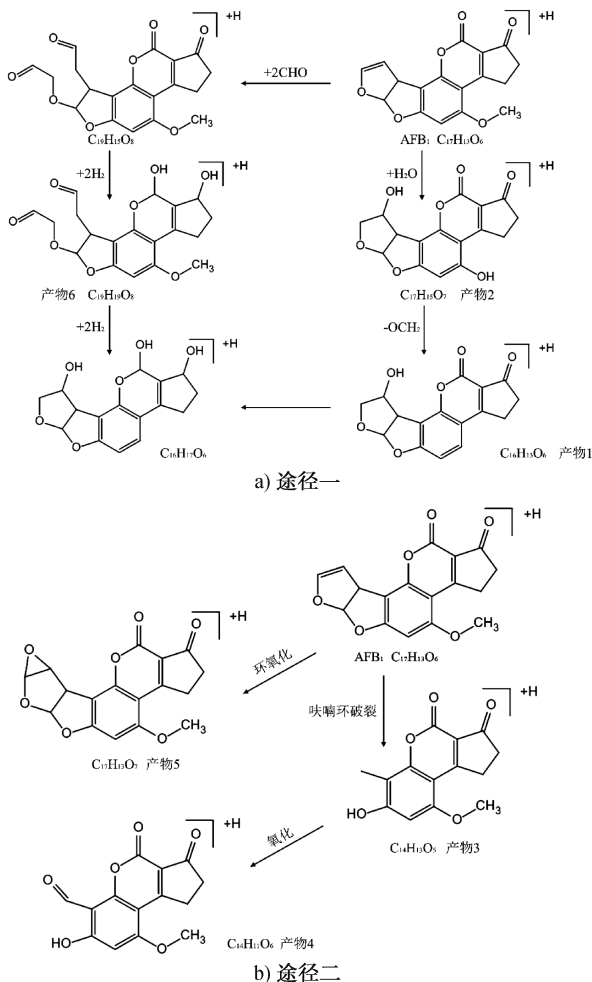


图 3 ACP 降解 AFB₁ 的可能途径^[49]

Fig. 3 Possible degradation pathways of AFB₁ by ACP^[49]

4 影响 ACP 降解效果的主要因素

研究^[30,32,40]发现,ACP 类型和处理参数、放电气体特性、农药及真菌毒素性质等均能显著影响 ACP 对农药残留和真菌毒素的降解效果。

4.1 ACP 类型和处理参数

ACP 对农药残留和真菌毒素的降解效果与其产生方式、放电电压、放电功率、处理时间等密切相关。X. X. Feng 等^[32]研究发现,DBD 等离子对玉米表面毒死蜱和甲萘威的降解效果随放电功率的升高而增强,在其他处理条件相同的情况下,当放电功率为 5 W 时,毒死蜱和甲萘威的最大降解率仅分别为 58.9% 和 33.6%,而当放电功率为 25 W 时,毒死蜱和甲萘威的最大降解率可分别升高至 88.1% 和 61.2%;DBD 等离子体对上述两种农药的降解效果也随处理时间的延长而显著增强,当处理时间为 20 s 时,毒死蜱和甲萘威的降解率仅分别为 48.6% 和 34.7%,而当处理时间为 50 s 时,毒死蜱和甲萘威的降解率则分别升高至 74.6% 和 53.9%。L. X. Cong 等^[30]研究发现,DBD 等离子体处理对生菜表面马拉硫磷和毒死蜱的降解效果也随处理电压的升高和处理时间的延长而显著增强。B. M. Iqdam 等^[43]研究发现,DBD 等离子体对小麦籽粒表面 T-2 毒素和 HT-2 毒素的降解效果随其处理时间的延长而显著增强,经 DBD 等离子体处理 5 min 后,小麦籽粒表面 T-2 毒素和 HT-2 毒素的残留量分别降低了约 74.0% 和 28.0%,而当处理时间延长至 10 min 时,小麦籽粒表面 T-2 毒素和 HT-2 毒素的残留量分别降低了 79.8% 和 70.4%。

4.2 放电气体特性

放电气体的组成、流速等也显著影响 ACP 对农药残留和真菌毒素的降解效果。E. Wielogorska 等^[40]研究发现,当放电气体为 He 时,DBD 等离子体对 OTA 的降解效果最好,处理 20 min 后 OTA 的降解率约为 95%;而在 He 中加入体积分数为 0.50% 或 0.75% 的 O₂ 时,其降解效果随混合气体中 O₂ 体积分数的升高而显著降低。M. Kis 等^[41]研究发现,气体成分(N₂、O₂、空气和 Ar)可显著影响 DBD 等离子体对燕麦粉中 T-2 毒素和 HT-2 毒素的

降解效果, N_2 条件下 DBD 等离子体的降解效果最好, 处理 30 min 后 T-2 毒素和 HT-2 毒素的降解率分别为 43.3% 和 38.9%; 而经 Ar 条件下 DBD 等离子体处理 30 min 后, T-2 毒素和 HT-2 毒素的降解率仅分别为 15.9% 和 12.5%。X. X. Feng 等^[32] 研究发现, DBD 等离子体对玉米表面毒死蜱和甲萘威的降解效果受 Ar 流速的影响, 当 Ar 流速为 150 mL/min 时, 毒死蜱和甲萘威的降解率分别为 64.4% 和 30.3%, 而当 Ar 流速升高至 1500 mL/min 时, 毒死蜱和甲萘威的降解率则分别升高至 70.4% 和 52.1%。

4.3 农药及真菌毒素性质

农药及真菌毒素的化学结构、初始含量等也显著影响 ACP 对其的降解效果。X. X. Feng 等^[32] 研究发现, 当玉米表面毒死蜱的初始含量为 1.93 mg/kg 时, 在 Ar 流速 1000 mL/min、频率 1000 Hz、功率 25 W 条件下, 经 DBD 等离子体处理 60 s 后, 毒死蜱的降解率为 88.1%, 而当玉米表面毒死蜱的初始含量为 3.63 mg/kg 时, 同样处理条件下毒死蜱的降解率则仅为 70.7%。因此, 在实际应用中应根据农药残留种类、初始含量等系统优化 ACP 处理参数以提高对农药残留的降解效果。E. Wielogorska 等^[40] 研究发现, 在初始含量相同的条件下, DBD 等离子体处理对玉米表面真菌毒素 (AFB₁、FB₁、OTA、DON、ZEN 和 ENB) 的降解效果与其化学结构有关。经 He 条件下 DBD 等离子体处理 20 min 后, FB₁、ZEN 和 OTA 几乎完全被降解, EBN 降解率约为 90%, AFB₁ 降解率约为 80%, 而 DON 的降解率仅约为 20%。真菌毒素本身的化学结构显著影响了 ACP 对其降解的效果, 但相关规律尚不清楚, 有待深入研究。

综上所述, ACP 对食品中农药残留和真菌毒素的降解效果受 ACP 类型和处理参数、放电气体特性、农药及真菌毒素性质等因素的影响。因此, 在将 ACP 实际应用于降解食品中农药残留和真菌毒素时, 应根据实际情况综合考虑各影响因素, 系统优化 ACP 处理参数, 以达到最佳降解效果。

5 结论与展望

近年来, ACP 作为一种新型高效的非热加工技术, 在食品工业、农业等领域的应用得到广泛关注。

本文在简述 ACP 概念和产生方式的基础上, 对 ACP 应用于食品中农药残留和真菌毒素降解的国内外研究进展进行了综述, 并总结了 ACP 对农药残留和真菌毒素的降解机制及影响其降解效果的主要因素。ACP 中的活性物质能够造成农药与真菌毒素结构中的化学键断裂, 从而造成上述物质的降解。此外, ACP 类型和处理参数、放电气体特性、农药及真菌毒素性质等因素显著影响 ACP 的降解效果, 在实际应用中应根据具体情况系统优化 ACP 的处理参数, 以达到最佳降解效果。虽然 ACP 在食品农药残留和真菌毒素降解领域具有广阔的应用前景, 但相关研究尚处于起步阶段, 仍有一些理论和技术瓶颈有待解决。在今后的研究中, 应首先对 ACP 降解农药残留、真菌毒素等的作用机制进行深入研究, 并系统评价相关降解产物的安全性; 目前 ACP 设备普遍存在处理量小、成本高等问题, 难以满足实际应用的需求, 因此 ACP 设备的研发将是今后重要的研究方向之一; 此外, 还需要专门设计和优化 ACP 加工设备的性能, 以促进其在食品工业中的产业化应用。

参考文献:

- [1] 孙蕊, 张海英, 李红卫, 等. 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, 28(8): 118-128.
- [2] 李笑樱, 印铁, 仇磊, 等. 粮油加工副产物中真菌毒素消减技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(8): 190-195.
- [3] 王刚, 王玉龙, 张海永, 等. 真菌毒素形成的影响因素[J]. 菌物学报, 2020, 39(3): 477-491.
- [4] MOHSEN G, AMIN M K. Cold plasma as a tool for the elimination of food contaminants; Recent advances and future trends[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(9): 1581-1592.
- [5] KIM K H, KABIR E, JAHAN S A. Exposure to pesticides and the associated human health effects[J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 525-535.

- [6] 王世清,孟娟,张岩,等. 等离子体对苹果和大白菜中氧化乐果降解效果的影响[J]. 农业工程学报,2009,25(12):318-323.
- [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,2011,31(12):76-80.
- [8] 田洪磊,詹萍,李开雄. 活性炭对浓缩苹果汁中甲胺磷残留农药吸附性能的研究[J]. 食品科学,2007,28(5):56-59.
- [9] MOUSSAVI G, HOSSEINI H, ALAHABADI A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214(1):172-179.
- [10] JUSOH A, HARTINI W J H, ALI N, et al. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9):5312-5318.
- [11] 刘伟森,朱珍,张兴茂,等. 清洗方法对蔬菜中有机磷农药残留去除效果的研究[J]. 现代食品科技,2010,26(12):1395-1398.
- [12] FÁBIO G, AMILCAR M J, VALDIR S F, et al. Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210:444-450.
- [13] LOZOWICKA B, WOLEJKO E, KACZYNSKI P, et al. Effect of microorganism on behaviour of two commonly used herbicides in wheat/soil system [J]. Applied Soil Ecology, 2021, 162:103879.
- [14] MANDAL K, SINGH B, JARIYAL M, et al. Microbial degradation of fipronil by *Bacillus thuringiensis* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, 93:87-92.
- [15] GAO Y, TRUONG Y B, CACIOLI P, et al. Bioremediation of pesticide contaminated water using an organophosphate degrading enzyme immobilized on nonwoven polyester textiles [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2014, 54:38-44.
- [16] DENG L Z, TAO Y, MUJUMDAR A S, et al. Recent advances in non-thermal decontamination technologies for microorganisms and mycotoxins in low-moisture foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 106:104-112.
- [17] LIAO X Y, LIU D H, XIANG Q S, et al. Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review [J]. Food Control, 2017, 75:83-91.
- [18] THIRUMDAS R, SARANGAPANI C, ANNAPURE U S. Cold Plasma: A novel non-thermal technology for food processing [J]. Food Biophysics, 2015, 10(1):1-11.
- [19] MANDAL R, SINGH A, SINGH A P. Recent developments in cold plasma decontamination technology in the food industry [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 80:93-103.
- [20] MACHALA Z, GRAVES D B. Frugal biotech applications of low-temperature plasma [J]. Trends in Biotechnology, 2018, 36(6):579-581.
- [21] LI J G, XIANG Q S, LIU X F, et al. Inactivation of soybean trypsin inhibitor by dielectric-barrier discharge (DBD) plasma [J]. Food Chemistry, 2017, 232:515-522.
- [22] PANKAJ S K, MISRA N N, CULLEN P J. Kinetics of tomato peroxidase inactivation by atmospheric pressure cold plasma based on dielectric barrier discharge [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2013, 19:153-157.
- [23] 相启森,刘秀妨,刘胜男,等. 大气压冷等离子体技术在食品工业中的应用研究进展[J]. 食品工业,2018,39(7):267-271.
- [24] XIANG Q S, LIU X F, LI J G, et al. Influences of cold atmospheric plasma on microbial safety, physicochemical and sensorial qualities of meat products [J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2018, 55(3):846-857.
- [25] 相启森,张嵘,范刘敏,等. 大气压冷等离子体

- 在鲜切果蔬保鲜中的应用研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 368-372.
- [26] BOURKE P, ZIUZINA D, BOEHM D, et al. The potential of cold plasma for safe and sustainable food production [J]. Trends in Biotechnology, 2018, 36(6): 615-626.
- [27] ALI M, CHENG J H, SUN D W. Effects of dielectric barrier discharge cold plasma treatments on degradation of anilazine fungicide and quality of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill) juice [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2021, 56(1): 69-75.
- [28] PHAN K T K, PHAN H T, BOONYAWAN D, et al. Non-thermal plasma for elimination of pesticide residues in mango [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2018, 48: 164-171.
- [29] 谢瑾琢, 刘红霞, 冯鑫鑫, 等. 氩等离子体技术降解玉米表面毒死蜱的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2020, 54(3): 113-118, 178.
- [30] CONG L X, HUANG M M, ZHANG J H, et al. Effect of dielectric barrier discharge plasma on the degradation of malathion and chlorpyrifos on lettuce [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(2): 424-432.
- [31] MOUSAVI S M, IMANI S, DORRANIAN D, et al. Effect of cold plasma on degradation of organophosphorus pesticides used on some agricultural products [J]. Journal of Plant Protection Research, 2017, 57(1): 25-35.
- [32] FENG X X, MA X, LIU H X, et al. Argon plasma effects on maize: Pesticide degradation and quality changes [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(12): 5491-5498.
- [33] 康超娣, 相启森, 刘骁, 等. 等离子体活化水在食品工业中应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(7): 348-352.
- [34] KAUSHIK N K, GHIMIRE B, LI Y, et al. Biological and medical applications of plasma-activated media, water and solutions [J]. Biological Chemistry, 2019, 400(1): 39-62.
- [35] THIRUMDAS R, KOTHAKOTA A, ANNAPURE U, et al. Plasma activated water (PAW): Chemistry, physico-chemical properties, applications in food and agriculture [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 77: 21-31.
- [36] ZHENG Y P, WU S J, DANG J, et al. Reduction of phoxim pesticide residues from grapes by atmospheric pressure non-thermal air plasma activated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 98-105.
- [37] RANJITHA G T K, VIDHI G, MAHENDRAN R. Effect of plasma activated water (PAW) on chlorpyrifos reduction in tomatoes [J]. International Journal of Chemical Studies, 2019, 7(3): 5000-5006.
- [38] WANG X Y, WANG S H, YAN Y Z, et al. The degradation of *Alternaria* mycotoxins by dielectric barrier discharge cold plasma [J]. Food Control, 2020, 117: 107333.
- [39] DEVI Y, THIRUMDAS R, SARANGAPANI C, et al. Influence of cold plasma on fungal growth and aflatoxins production on groundnuts [J]. Food Control, 2017, 77: 187-191.
- [40] WIELOGORSKA E, AHMED Y, MENEELY J, et al. A holistic study to understand the detoxification of mycotoxins in maize and impact on its molecular integrity using cold atmospheric plasma treatment [J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125281.
- [41] KIS M, MILOSEVIC S, VULIC A, et al. Efficacy of low pressure DBD plasma in the reduction of T-2 and HT-2 toxin in oat flour [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126372.
- [42] HOJNIK N, MODIC M, ZIGON D, et al. Cold atmospheric pressure plasma-assisted removal of aflatoxin B-1 from contaminated corn kernels [J]. Plasma Processes and Polymers, 2020, 18(1): e2000163.

- [43] IQDIAM B M, FEIZOLLAHI E A, MUHAMMAD F, et al. Reduction of T-2 and HT-2 mycotoxins by atmospheric cold plasma and its impact on quality changes and germination of wheat grains[J]. *Journal of Food Science*, 2021, 86(4): 1354–1371.
- [44] BAI Y H, CHEN J R, YANG Y, et al. Degradation of organophosphorus pesticide induced by oxygen plasma: Effects of operating parameters and reaction mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 408–414.
- [45] GAVAHIAN M, PALLARES N, AL KHAWLI F, et al. Recent advances in the application of innovative food processing technologies for mycotoxins and pesticide reduction in foods[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 106: 209–218.
- [46] SCHOLTZ V, PAZLAROVA J, SOUSKOVA H, et al. Nonthermal plasma: A tool for decontamination and disinfection [J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33: 1108–1119.
- [47] MISRA N N, PANKAJ S K, WALSH T, et al. In-package nonthermal plasma degradation of pesticides on fresh produce[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 33–40.
- [48] HU Y M, BAI Y H, LI X J, et al. Application of dielectric barrier discharge plasma for degradation and pathways of dimethoate in aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 120: 191–197.
- [49] SHI H, COOPER B, STROSHINE R L, et al. Structures of degradation products and degradation pathways of aflatoxin B₁ by high-voltage atmospheric cold plasma (HVACP) treatment [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(30): 6222–6230.
- [50] WANG S Q, HUANG G Q, LI Y P, et al. Degradation of aflatoxin B₁ by low-temperature radio frequency plasma and degradation product elucidation[J]. *European Food Research and Technology*, 2015, 241(1): 103–113.

Research progress of atmospheric cold plasma in the control of food pesticide residues and mycotoxins

XIANG Qisen, DONG Shanshan, ZHENG Kaixi, WANG Shaodan, LIU Xiao

College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

Abstract: Based on the brief introduction of the concept and generation mode of atmospheric cold plasma (ACP), the research progress of the degradation of pesticides and mycotoxins in food products by ACP at domestic and international was reviewed in this article. As well, the degradation mechanisms of pesticides and mycotoxins by ACP and the influencing factors on the degradation effect were also summarized and analyzed. It was concluded that ACP could effectively degrade the pesticides and mycotoxins in foods, which is mainly due to the chemical bond breakage caused by the active species in ACP, causing the degradation of these substances. In addition, the ACP discharge types and treatment parameters, the gas characteristics and the properties of pesticides and mycotoxins affect the degradation effect of ACP on pesticides and mycotoxins. Therefore, the treatment parameters of ACP should be optimized in practical application to achieve the optimal degradation effect. Meanwhile, the future research direction of ACP is also prospected in the safety evaluation of degradation products and ACP equipments innovation to provide a theoretical reference for the application of ACP in the food industry.

Key words: atmospheric cold plasma; pesticide residue; mycotoxin; degradation mechanism

(责任编辑:杨晓娟)