

• 化学工程与材料工程 •

DOI:10.15961/j.jsuese.202100776



本刊网刊

水中新型有机污染糖精的氧化降解及动力学分析

项 硕^{1,2}, 金雨鸿³, 李青松⁴, 宋亚丽^{1*}, 黄奕鸣³, 马晓雁³

(1. 浙江科技学院 建筑工程学院, 浙江 杭州 310023; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014; 3. 浙江工业大学 土木工程学院, 浙江 杭州 310014; 4. 厦门理工学院 水资源环境研究所, 福建 厦门 361005)

摘 要:糖精(Saccharin, SAC)是一种最早应用于食品、饮料、医药和饲料中的人工甜味剂,几乎不为人体和生物吸收,经排放进入水环境中,因检出频率及浓度高,衰减慢且存在毒性风险等被认定为环境新型有机污染物。本文对比了饮用水的多种预氧化工艺对水中SAC的降解效果,对UV/H₂O₂联用工艺降解SAC进行了动力学分析,同时,考察了氧化剂量、初始SAC浓度和水中常见共存阴离子(Cl⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)等因素对氧化体系降解SAC的影响。结果表明:1)氯化、单独的UV或H₂O₂对SAC去除能力低,分别为21.17%、9.74%和7.69%。臭氧和UV/H₂O₂联用两种氧化工艺对SAC的去除效果良好,氧化接触时间30 min后降解率均高于85%,UV/H₂O₂联用的降解和矿化速率更快。连续臭氧维持7.10 mg/min 通量60 min可降解99%以上的SAC,与20.4 mg/L H₂O₂在1.46 mW/cm² UV光强辐照60 min的效果相当。2)在对UV/H₂O₂联用工艺的影响因素考察中发现,H₂O₂投加量的增加会加快SAC的降解速率,但高浓度H₂O₂会抑制降解作用;UV光强的增加可促进降解反应,SAC初始浓度的增加会降低降解速率;酸性及较高温度对反应有促进作用。对糖精进行降解,UV/H₂O₂体系的最佳氧化条件为20.4 mg/L H₂O₂, 1.46 mW/cm²辐照量,酸性条件(pH值3),水温30 ℃。水中常见离子对UV/H₂O₂降解SAC存在抑制作用,强弱次序依次为NO₃⁻ > SO₄²⁻ > CO₃²⁻ > Cl⁻。3)UV/H₂O₂降解SAC主要通过羟基自由基(·OH)反应,降解途径可能为苯环被自由基基化,C—N键断裂。臭氧对SAC的降解效率较高,但氧化剂投加量较大,UV/H₂O₂联用可更高效地降解SAC,但能耗较高。因此仍需探索低碳、高效去除水源水中SAC等微量有机污染物的工艺。

关键词:UV/H₂O₂联用工艺;糖精;饮用水处理;氧化降解;水质安全

中图分类号:TU991

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2022)05-0210-08

Oxidation Degradation and Kinetic Analysis of Emerging Organic Contaminant Saccharin in Water

XIANG Shuo^{1,2}, JIN Yuhong³, LI Qingsong⁴, SONG Yali^{1*}, HUANG Yiming³, MA Xiaoyan³

(1. School of Civil Eng. and Arch., Zhejiang Univ. of Sci. and Technol., Hangzhou 310023, China; 2. College of Environment, Zhejiang Univ. of Technol., Hangzhou 310014, China; 3. College of Civil Eng., Zhejiang Univ. of Technol., Hangzhou 310014, China; 4. Water Resources and Environmental Inst., Xiamen Univ. of Technol., Xiamen 361005, China)

Abstract: Saccharin (SAC) is the earliest artificial sweetener applied as additive in food, beverage, medicine and forage. SAC is hardly digested by human body and other organisms, and discharged into the water environment mostly. Characterized with high detection frequency and concentration, outstanding persistence and toxicity risk, SAC has been recognized as an emerging organic contaminant. Focused on UV/H₂O₂ process, the degradation of SAC by pre-chlorine, ozonation and UV/H₂O₂ was compared from the aspect of degradation efficiency and kinetics. The influencing factors including oxidant dosage, UV radiation intensity, initial SAC concentration, the pH value of solution, water temperature, and common anions (Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) on the degradation of SAC in oxidation system were explored. The results were listed as follows: 1) The re-

收稿日期:2021-08-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51678527; 51878582); 浙江省自然科学基金项目(LY19E080019)

作者简介:项 硕(1977—),男,讲师,博士。研究方向:水污染控制。E-mail: lj23@zjut.edu.cn

*通信作者:宋亚丽, E-mail: yali_song@sina.com

网络出版时间:2022-09-16 09:04:53

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.tb.20220913.1631.002.html>

moval of SAC by chlorination, UV and H_2O_2 alone is 21.17%, 9.74% and 7.69%, respectively., while ozonation and UV/ H_2O_2 exhibit significant degradation of SAC (as the degradation efficiency more than 85% after 30 minutes of oxidation), and faster reaction and mineralization rate in UV/ H_2O_2 system. By ozonation with continuous flux 7.10 mg/min for 60 min, the degradation of SAC reaches the similar level as that under oxidation condition of H_2O_2 (20.4 mg/L) irradiated by UV intensity of 1.46 mW/cm^2 for 60 min. 2) In the investigation of the influencing factors of UV/ H_2O_2 combined process, the increase of H_2O_2 dosage accelerates the degradation rate of SAC, however, the over dosage of H_2O_2 inhibates the degradation. The increase of UV light intensity promotes the degradation, while the increase of the initial concentration of SAC decreases the degradation rate. Acidity and higher temperature promotes the reaction. The optimum oxidation conditions of UV/ H_2O_2 system is 20.4 mg/L H_2O_2 , 1.46 mW/cm^2 UV intensity, pH 3, and the reaction water temperature of 30°C . The degradation of SAC by UV/ H_2O_2 is inhibited by common ions in water, following the sequence of $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$. 3) The degradation of SAC by UV/ H_2O_2 mainly by the hydroxyl radical, and the main pathway may be that the benzene ring is hydroxylated by the free radical and the C—N bond is broken. Although ozonation has a high degradation efficiency of SAC, the oxidant consumption is much. While UV/ H_2O_2 treats SAC more efficiently, however, the energy consumption is higher. Therefore, it is still necessary to explore the low-carbon demand and high efficient process to remove trace organic pollutants like SAC in source water.

Key words: UV/ H_2O_2 combined progress; saccharin; drinking water treatment; oxidation degradation; water quality safety

糖精 (Saccharin, SAC) 是一种最早使用的人工甜味剂 (artificial sweeteners, ASs), 作为蔗糖的替代品广泛应用于食品、药品和饲料等领域中。近年来, 其应用的安全性遭到质疑, 有报道发现SAC影响肠胃吸收功能^[1], 且在生物毒性上存在着潜在的风险^[2], 需严格控制其用量。SAC在人体中无法代谢, 可经由污水排放、畜牧使用和工业排放等途径进入水体。SAC具有一定的持久性, 且对水生植物表现出低危害性和潜在风险, 是一种环境新型污染物^[3]。SAC在排入污水处理厂后, 以生物处理为主的污水处理工艺无法实现完全去除, 随排放进入受纳水环境或其他环境区域^[4]。Mailler等^[5]在对污水厂活性炭吸附SAC的调查发现, SAC降解率偏低, 仅有33%~54%。因此, 近年来SAC在地下水和地表水中均普遍检出^[6]。美国多地市政污水排放下游的受纳水体检出SAC浓度高至 $5 \mu\text{g/L}$ ^[7]; 瑞士处理后废水中SAC浓度范围为 $0.27 \sim 3.20 \mu\text{g/L}$ ^[8]; 中国天津市某污水排污口中下游检测到SAC的浓度高达 $91 \mu\text{g/L}$, 附近湿沉降SAC的浓度高达 $1.3 \mu\text{g/L}$ ^[9]。水源中SAC可穿透常规饮用水处理工艺^[6], 进入饮水系统, 对饮用水水质安全产生影响。有研究表明, SAC几乎不会在氯化处理过程中转化^[10]。为有效应对水源中的高有机物及微量有机污染问题, 国内水厂逐步进行深度处理工艺改造。预氧化是最常见的深度处理技术之一, 其中臭氧氧化是应用最广泛的工艺。Scheurer等^[10]采用 5.0 mg/L 的臭氧浓度氧化SAC, 结果发现SAC在60 min时仅有20%的降解, 认为臭氧对SAC的氧化效果较差。Li等^[11]利用UV/ H_2O_2 提高了SAC的去除效率, 30 min后SAC降解率为47.6%。同样是在UV辐射下, 过硫酸盐对SAC的60 min降解率可达85.39%^[12]。Lin等^[13]研究了阳极种类对电芬顿法去除SAC的影响, 发现3种阳极均可在30 min内将SAC完全降解, 矿化效率为55.8%~

96.2%。关于水中SAC的去除报道较少, 且已有的研究仅从单种工艺的角度出发, 缺乏不同工艺的对比研究。因此, 本文系统地比较了预氯化、UV、 H_2O_2 、臭氧及UV/ H_2O_2 联用工艺降解SAC的效果, 重点探讨了UV/ H_2O_2 联用工艺高效降解SAC的动力学模型, 并对工艺参数及影响因素进行了分析, 以期为人工代糖类污染物的控制提供相应的技术参数, 为饮用水安全保障提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

SAC (纯度>98%) 购自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司, 硫代硫酸钠、乙酸铵、抗坏血酸、磷酸二氢钾、三水合磷酸二氢钾和过氧化氢 (纯度>30%) 等分析纯试剂购自上海安谱实验科技股份有限公司, 甲醇和乙腈 (色谱纯) 均购自德国CNW有限公司, 甲酸 (色谱纯)、次氯酸钠溶液 (有效氯6%~14%)、叔丁醇 (分析纯) 和草酸钛钾 (分析纯, 纯度98%) 均购自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。

试验所用仪器设备包括臭氧发生器 (COM-AD, 鞍山安思罗斯环保有限公司, 辽宁)、高效液相色谱仪 (LC-20A, Shimadzu, 日本)、配液相色谱柱 (ODS-3, Shimadzu, 日本)、紫外检测器、液相色谱-飞行时间质谱仪 (6210 LC-TOF, Agilent, 美国)、TOC自动分析仪 (TOC-V_{CPN}, Shimadzu, 日本)、纯水机 (IPHW1-90T, 北京优普时代科技有限公司, 北京)、pH计 (SX751, 上海三信仪表厂, 上海)、电热恒温水浴锅 (XMTE-8112, 上海博迅实业有限公司, 上海)、笔式余氯计 (CL200, 上海三信仪表厂, 上海)。

1.2 SAC降解试验

采用纯水配制SAC储备液 (1 g/L), 储存于棕色蓝口瓶中于 4°C 密封遮光保存待用, 其它试剂均现配现

用。试验时,通过磷酸缓冲液调节反应初始pH值至设定值,使用水浴锅控制反应温度至设定值。将SAC储备液经纯水稀释投入2 L反应器中,置于磁力水浴搅拌器,以确保充分混合。分别投加定量的氧化剂次氯酸钠,或 H_2O_2 进行氧化反应;臭氧以氧气作为进气源,通过臭氧发生器产生,经由微孔曝气头投加并扩散,与溶液充分接触反应;UV/ H_2O_2 氧化模拟过程为投加定量 H_2O_2 后进行UV辐照。在对反应溶液氧化程度的检测阶段,在特定的反应间隔取样,通过0.22 μm 膜过滤后立即加入过量抗坏血酸淬灭剩余氧化剂,进样HPLC检测SAC剩余浓度。

1.3 SAC检测方法及其降解产物鉴定

SAC定量检测采用HPLC法,紫外检测器波长220 nm,流动相为0.02 mol/L乙酸铵和甲醇(90:10),流速为1.0 mL/min,进样量为20 μL 。

采用液质联用LCMS负电离模式鉴定SAC降解产物,C18柱,柱温箱恒温30 $^{\circ}\text{C}$,流动相由纯水制0.01%甲酸(A)和乙腈(B)组成,流速为0.25 mL/min。梯度洗脱过程为:(0 min, 99%A), (15 min, 1%A), (17 min, 99%A), (18 min, 99%A)。载气流量为8 L/min,雾化器压力为0.24 MPa,干燥加热器为200 $^{\circ}\text{C}$,六级杆透镜电压峰值为50 V,毛细管电压为4200 V。

2 结果与讨论

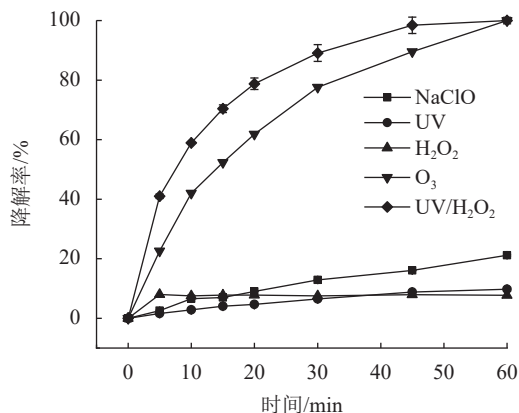
2.1 常用氧化工艺对SAC的降解

饮用水处理常用氧化工艺如预氯化、UV、 H_2O_2 、臭氧及UV/ H_2O_2 等对SAC及以总有机碳(total organic carbon, TOC)为指标的降解效果,如图1所示。其中,参数设置为: $C_{\text{SAC}}=20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4 \text{ mg/L}$, UV光强 $J_{\text{UV}}=1.46 \text{ mW/cm}^2$, $C_{\text{O}_3}=3.50 \text{ mg/min}$, $C_{\text{NaClO}}=84.0 \text{ mg/L}$, $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为(7 $\pm$ 0.2)。

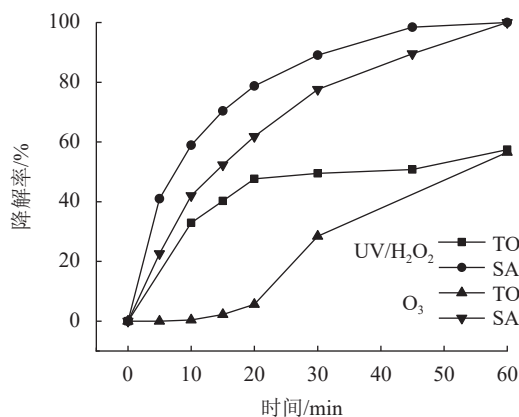
由图1(a)可知,氧化能力较弱的UV和 H_2O_2 对SAC几乎没有降解能力,反应接触60 min后降解率分别低于10.0%和8.0%。预氯化对SAC的降解能力低,降解率最高为21.2%。臭氧对SAC具有较好的降解效果,在臭氧量充足的情况下,反应30 min后SAC降解率为77.6%,反应60 min降解率可达99.0%,与Schreuer等^[10]的报道相差较大,主要是因为本文臭氧通量相对于臭氧溶液投加,氧化剂量更高。UV/ H_2O_2 联用对SAC降解效果最优,反应30及60 min的降解率分别为89.1%和99.0%以上,且降解速率快。几种氧化工艺对SAC的降解效果优劣依次为UV/ H_2O_2 >臭氧>次氯酸钠>UV $\approx$ H_2O_2 。

由图1(b)可知,臭氧和UV/ H_2O_2 氧化系统中,SAC随反应时间不断减少,臭氧对SAC的降解效率略小于UV/ H_2O_2 ,但由TOC反映出的矿化速率差别较大。

反应30 min后,UV/ H_2O_2 系统的降解率比臭氧系统高11.5%,矿化效果较臭氧高21.0%。2种氧化技术对SAC降解效果及速率的差异主要是因反应原理不同。羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是UV/ H_2O_2 系统中主要的活性基团^[14],是目前氧化能力最高的活性物种之一^[15]。臭氧可直接与污染物反应,也可产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 产生量与系统酸碱度等因素有关。



(a) 不同氧化工艺对 SAC 的降解效率



(b) 以 TOC 为指标的 SAC 降解效率

图 1 不同工艺降解及矿化SAC的降解效果

Fig. 1 Effects of different oxidation technologies on SAC and TOC degradation

2.2 臭氧及UV/ H_2O_2 降解SAC机理

臭氧及UV/ H_2O_2 体系降解SAC的机理,体系中 $\cdot\text{OH}$ 的作用经由叔丁醇(tert-butyl alcohol, TBA)抑制试验^[16-17]进一步论证,得到叔丁醇对UV/ H_2O_2 及臭氧氧化降解SAC的降解率影响如图2所示。其中,参数设置为: $C_{\text{SAC}}=20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4 \text{ mg/L}$, $J_{\text{UV}}=1.46 \text{ mW/cm}^2$, $C_{\text{O}_3}=7.10 \text{ mg/min}$, $C_{\text{TBA}}=20 \text{ mmol/L}$, $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pH值为(7 $\pm$ 0.2)。

如图2所示:臭氧通量增加到7.10 mg/min时,SAC降解效果与UV/ H_2O_2 相当,60 min时SAC几乎被完全降解。在投加了相同量叔丁醇的抑制试验中,反应60 min后,UV/ H_2O_2 和臭氧氧化对SAC的降解率从99.0%分别降到86.0%和31.8%。叔丁醇的投加对2个反应体

系降解SAC有明显的抑制作用,且对臭氧氧化的抑制作用更明显。UV/H₂O₂体系中·OH是主要作用因子^[14],可能叔丁醇的投加量相对不足,抑制作用弱。在叔丁醇投加量同样不足的情况下,臭氧氧化SAC过程中降解率降幅明显,说明臭氧体系产生的·OH比UV/H₂O₂体系少^[18]。

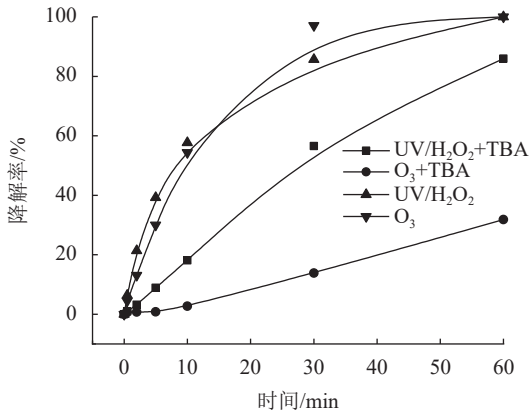


图 2 叔丁醇对UV/H₂O₂及臭氧氧化降解SAC的降解率的影响

Fig. 2 Effect of TBA on the SAC degradation efficiency by UV/H₂O₂ and ozonation

UV/H₂O₂降解SAC的主要活性物质为·OH^[19],SAC的降解路径与·OH的作用机理直接相关,有研究证实·OH降解含苯环类的有机物时主要反应路径是苯环的羟基化^[20],侧链对苯环存在供电子的诱导效应和共轭效应,使得苯环上电子云密度增加,有利于·OH攻击苯环从而形成络合物,而后形成羟基化产物^[21]。Davididou等^[22]指出·OH与SAC中的苯环结合发生羟基化反应,促进C—N键断裂,形成羧基和氨基。此外还有UV的直接光解作用,可能主要通过裂解N—S键降解SAC^[23],文献检索结合产物分析,UV/H₂O₂体系降解SAC的可能路径如图3(a)和(b)所示。

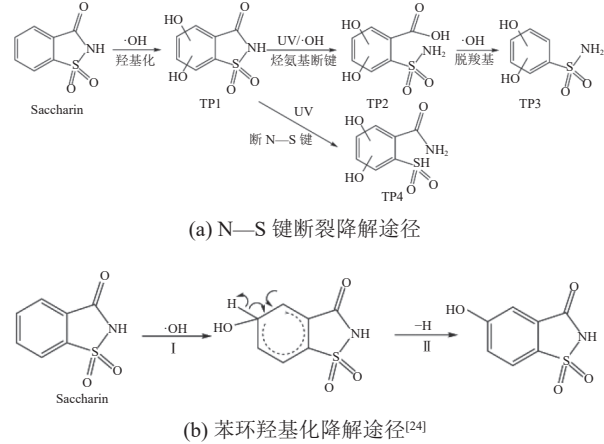


图 3 SAC降解路径及机理推断图

Fig. 3 Hypothetical SAC degradation pathway and mechanism

2.3 UV/H₂O₂降解SAC影响因素

高级氧化是饮用水深度处理的方向之一,可实现有机物的彻底降解。下面探讨UV/H₂O₂降解SAC的操作及环境因子的影响。一级动力学反应是反应化学降解速率与反应有关的物质的浓度的关系的动力学方程,见式(1):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app}t \quad (1)$$

式中: C 为被降解 t min时的SAC浓度; C_0 为初始的SAC浓度; k_{app} 为拟一级反应动力学速率常数,可以直接反映化学反应的快慢; t 为反应时间。根据图1(a)中UV/H₂O₂降解SAC的实验数据拟合,得到 $R^2=0.9972$,因此SAC的降解符合拟一级反应动力学。

2.3.1 H₂O₂投加量对SAC降解的影响

氧化剂H₂O₂的浓度直接影响·OH的浓度,不同H₂O₂的投加量对UV/H₂O₂氧化降解SAC的降解率和降解速率的影响如图4所示。其中参数设置为: $C_{SAC}=20$ mg/L, $J_{UV}=1.46$ mW/cm², $T=20$ °C, pH值为(7±0.2)。

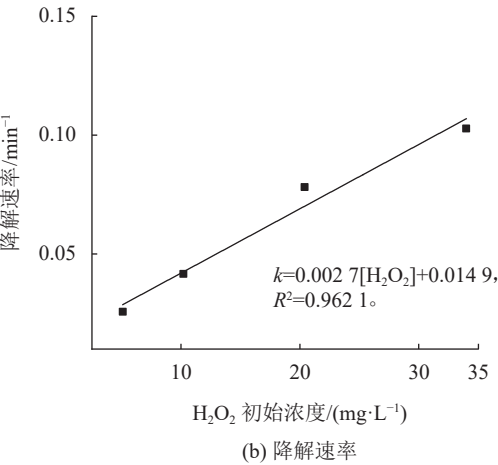
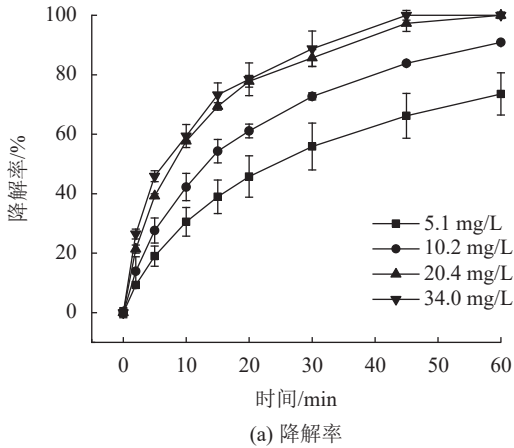


图 4 H₂O₂初始浓度对降解SAC的降解率和降解速率的影响

Fig. 4 Effect of initial H₂O₂ concentration on SAC degradation efficiency and rate

如图4所示:随着 H_2O_2 投加量在5.1~20.4 mg/L范围增加,SAC的降解率升高,降解速率加快。 H_2O_2 浓度达到20.4 mg/L后, H_2O_2 浓度继续升高对SAC降解率的影响不再明显,且降解速率减慢,主要原因为 H_2O_2 浓度的增加促使UV活化 H_2O_2 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[25],但过量的 H_2O_2 同时是 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,导致 $\cdot\text{OH}$ 产量减少^[26], H_2O_2 的投加量存在最佳浓度。

2.3.2 UV光强对SAC降解的影响

不同UV光强对UV/ H_2O_2 氧化降解SAC的降解率影响如图5所示。其中参数设置为: $C_{\text{SAC}}=20\text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4\text{ mg/L}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$,pH值为 (7 ± 0.2) 。

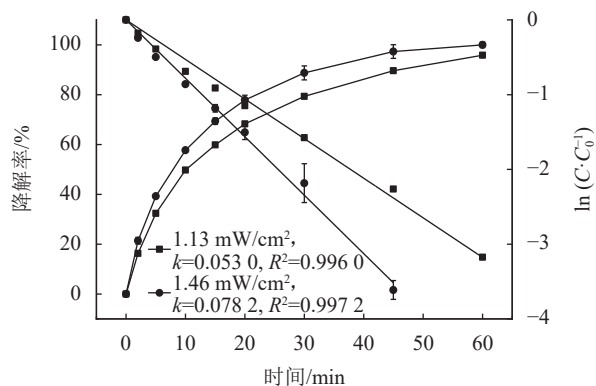


图 5 UV光强对降解SAC的降解率影响

Fig. 5 Effect of UV light intensity on SAC degradation efficiency

从图5可知:UV光强分别为1.13和1.46 mW/cm^2 条件下,反应20 min时,SAC降解率由68.3%提高至77.8%;反应60 min后,SAC降解率由95.8%提高至99.9%,降解速率常数 0.053 min^{-1} 升高为 0.078 min^{-1} 。UV光强的增加促进了反应体系的光量子数增多^[27],加快 $\cdot\text{OH}$ 的产生,进而提高降解速率。

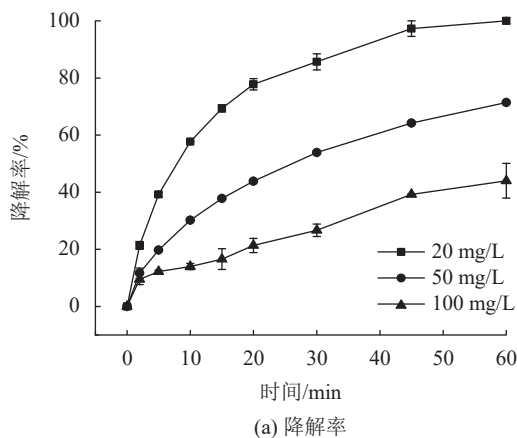
2.3.3 初始SAC浓度对SAC降解的影响

不同SAC初始浓度对UV/ H_2O_2 氧化降解SAC的降解率和降解速率的影响如图6所示。其中参数设置为: $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4\text{ mg/L}$, $J_{\text{UV}}=1.46\text{ mW/cm}^2$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$,pH值为 (7 ± 0.2) 。

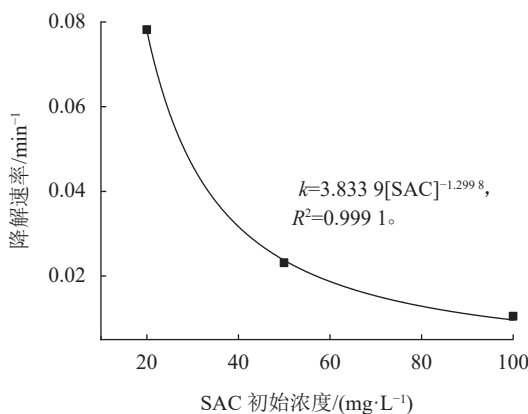
由图6可知:SAC初始浓度升高,降解率和降解速率均逐渐降低。初始浓度为20、50和100 mg/L的SAC溶液,降解速率常数分别为 0.078 min^{-1} 、 0.023 min^{-1} 和 0.010 min^{-1} 。在其他条件相同的情况下,SAC的浓度越高,降解生成更多中间产物,与SAC竞争 $\cdot\text{OH}$,使SAC降解速率下降^[28]。

2.3.4 溶液酸碱性对SAC降解的影响

UV/ H_2O_2 体系中,UV激发 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 降解SAC的过程的降解率受溶液酸碱性(pH值)的影响如图7所示。其中参数设置为: $C_{\text{SAC}}=20\text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4\text{ mg/L}$, $J_{\text{UV}}=1.46\text{ mW/cm}^2$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ 。



(a) 降解率



(b) 降解速率

图 6 SAC初始浓度对降解SAC的降解率和降解速率的影响
Fig. 6 Effect of SAC initial concentration on SAC degradation efficiency and rate

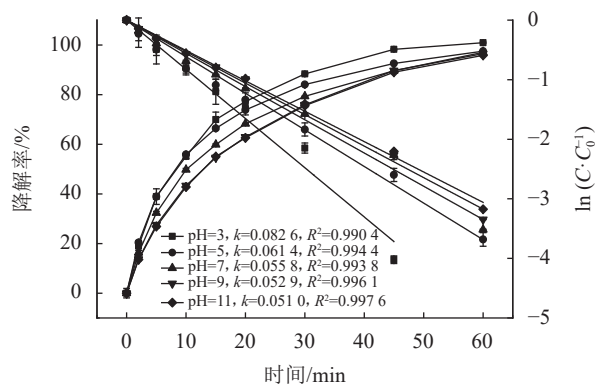


图 7 pH值对降解SAC的降解率影响

Fig. 7 Effect of pH values on SAC degradation efficiency

由图7可知,在不同的pH值条件下,UV/ H_2O_2 系统中SAC的降解反应遵循了拟一级反应动力学。酸性对UV/ H_2O_2 系统降解SAC影响较小,当pH值从3增加到11时,SAC的降解率和降解速率常数都随着pH值的增大而减小。 H_2O_2 在酸性和中性条件下更稳定,是因为 H_2O_2 电离受到抑制,分解较慢^[29]。

2.3.5 水温对SAC降解的影响

不同水温对UV/ H_2O_2 氧化降解SAC的降解率和

降解速率的影响如图8所示。其中参数设置为: $C_{\text{SAC}}=20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4 \text{ mg/L}$, $J_{\text{UV}}=1.46 \text{ mW/cm}^2$, pH值为 (7 ± 0.2) 。

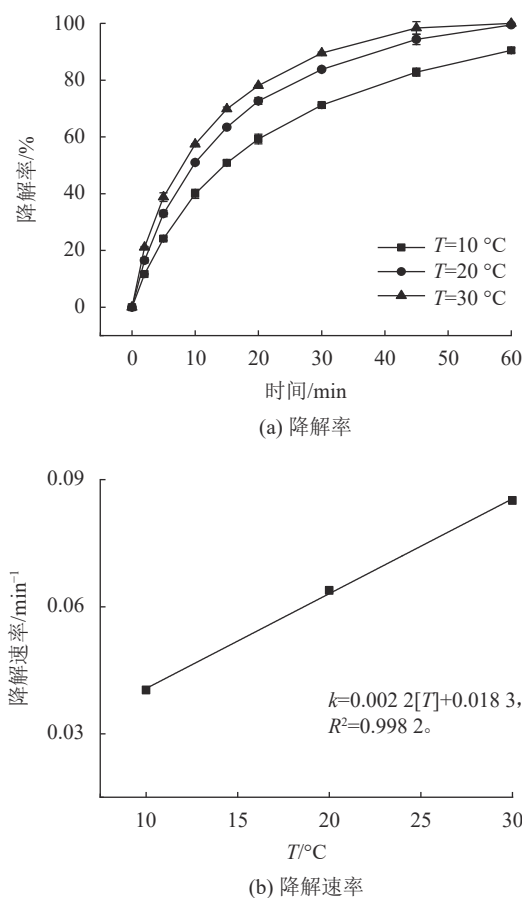


图8 水温对降解SAC的降解率和降解速率的影响

Fig. 8 Effect of temperature on SAC degradation efficiency and rate

由图8可知,水温的升高有利于SAC的去除。随温度从 10°C 升至 30°C ,SAC降解率达到90.0%的接触时间从60 min降至30 min,降解速率常数随温度的提升而加快,从 0.0403 min^{-1} 增加至 0.0851 min^{-1} 。

化学反应速率常数对温度的依赖关系可根据阿伦尼乌斯公式得出,见式(2):

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2)$$

式中: T 为反应温度; k 为温度 T 时的反应速率常数; A 为指前因子; E_a 为活化能; R 为理想气体通用常数,取 $R=8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ 。通过对 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图,可以求解出 $\ln A=13.73$, $E_a=26.59 \text{ kJ/mol}$ 。温度对SAC降解的影响符合化学反应的阿伦尼乌斯定律中提高反应温度能降低反应活化能,从而促进反应速率提升。

2.3.6 共存阴离子对SAC降解的影响

自然水体中常见阴离子 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等对 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化降解SAC的降解率的影响如图9所示。其中设置参数为: $C_{\text{SAC}}=20 \text{ mg/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=20.4 \text{ mg/L}$,

$J_{\text{UV}}=1.46 \text{ mW/cm}^2$, $T=20^\circ\text{C}$, pH值为 (7 ± 0.2) 。

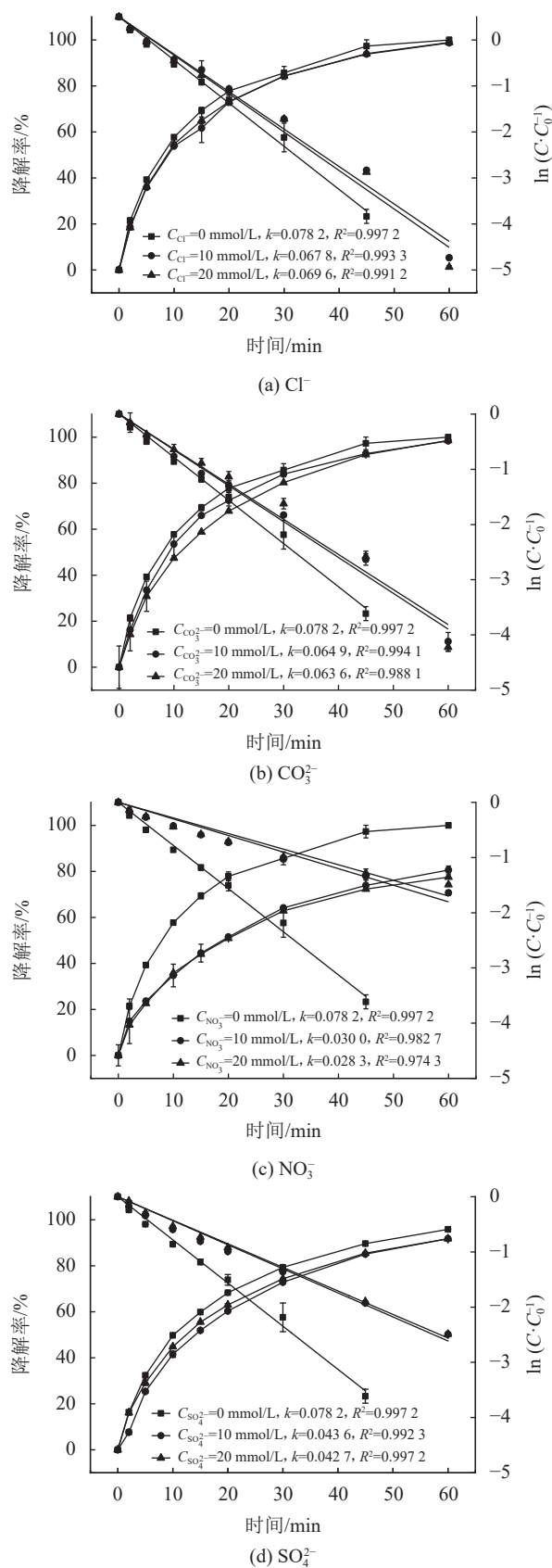


图9 4种阴离子对降解SAC的降解率的影响

Fig. 9 Effect of four anions on SAC degradation efficiency

由图9可知, Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 4种阴离子都对UV/ H_2O_2 降解SAC产生了不同程度的抑制作用,抑制降解影响大小顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$, 4种阴离子都会与SAC竞争 $\cdot\text{OH}$ 发生还原反应,从而降低SAC的降解速率,与UV/ H_2O_2 降解羟苯甲酮的研究结果类似^[30]。

3 结 论

1) UV辐照、氯和UV/ H_2O_2 等氧化剂降解SAC的能力相对较弱,臭氧可有效降解SAC,但氧化剂用量大。UV/ H_2O_2 工艺表现出比臭氧更强的SAC降解能力,矿化程度更高,降解速率更快。

2) UV/ H_2O_2 工艺对SAC的降解过程符合一级动力学模型。 H_2O_2 投量、UV光强、SAC初始浓度、溶液pH值和水温均可对SAC的降解产生影响。初始 H_2O_2 的浓度越高,降解速率常数越大,但随着浓度的升高,对降解速率的影响越小,最佳投量约为20.4 mg/L; UV光强的增加能促进降解反应;初始SAC浓度、溶液pH值和水温与降解速率常数成负相关。水中常见共存阴离子可对UV/ H_2O_2 降解SAC产生影响,抑制作用顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ 。

3) 由于现有检测方法的限制, SAC在UV/ H_2O_2 工艺处理后的中间产物种类的鉴别还存在一定的局限性, SAC的降解机理仍待进一步明确。UV/ H_2O_2 难以在生产中应用,水源水中SAC的高效、低碳去除仍需进一步探索。

参考文献:

- [1] Kumar M, Chail M. Sucrose and saccharin differentially modulate depression and anxiety-like behavior in diabetic mice: Exposures and withdrawal effects[J]. *Psychopharmacology*, 2019, 236(11): 3095–3110.
- [2] Santos P S, Caria C R P, Gotardo E M F, et al. Artificial sweetener saccharin disrupts intestinal epithelial cells' barrier function *in vitro* [J]. *Food & Function*, 2018, 9(7): 3815–3822.
- [3] Stolte S, Steudte S, Schebb N H, et al. Ecotoxicity of artificial sweeteners and stevioside [J]. *Environment International*, 2013, 60: 123–127.
- [4] Pang Lina, Borthwick A G L, Chatzisyseon E. Determination, occurrence, and treatment of saccharin in water: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 270: 122337.
- [5] Mailler R, Gasperi J, Coquet Y, et al. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents [J]. *Water Research*, 2015, 72: 315–330.
- [6] Praveena S M, Cheema M S, Guo H R. Non-nutritive arti-

cial sweeteners as an emerging contaminant in environment: A global review and risks perspectives [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 699–707.

- [7] Ferrer I, Thurman E M. Analysis of sucralose and other sweeteners in water and beverage samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(25): 4127–4134.
- [8] Buerge I J, Buser H R, Kahle M, et al. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(12): 4381–4385.
- [9] Gan Zhiwei, Sun Hongwen, Feng Biting, et al. Occurrence of seven artificial sweeteners in the aquatic environment and precipitation of Tianjin, China [J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 4928–4937.
- [10] Scheurer M, Storck F R, Brauch H J, et al. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners [J]. *Water Research*, 2010, 44(12): 3573–3584.
- [11] Li Shaoli, Ren Yuhang, Fu Yingying, et al. Fate of artificial sweeteners through wastewater treatment plants and water treatment processes [J]. *PLoS One*, 2018, 13(1): e0189867.
- [12] Lin Heng, Wu Jie, Oturan N, et al. Degradation of artificial sweetener saccharin in aqueous medium by electrochemically generated hydroxyl radicals [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2016, 23(5): 4442–4453.
- [13] Ma Xiaoyan, Tang Liangjie, Deng Jing, et al. Removal of saccharin by UV/persulfate process: Degradation kinetics, mechanism and DBPs formation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A (Chemistry)*, 2021, 420: 113482.
- [14] Zhu Huanhuan, Jia Ruibao, Sun Shaohua, et al. Elimination of trichloroanisoles by UV/ H_2O_2 : Kinetics, degradation mechanism, water matrix effects and toxicity assessment [J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 258–267.
- [15] Wang Junfang, Shi Bin, Chen Jianfeng, et al. Application of advanced oxidation process with $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ for refractory organic wastewater treatment [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(6): 1138–1142. [王俊芳, 师彬, 陈建峰, 等. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 高级氧化技术在处理难降解有机废水中的应用进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(6): 1138–1142.]
- [16] Lee Y M, Lee G, Zoh K D. Benzophenone-3 degradation via UV/ H_2O_2 and UV/persulfate reactions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123591.
- [17] Liao Xiaobin, Shen Linlu, Jiang Zhibin, et al. NDMA formation during ozonation of metformin: Roles of ozone and hydroxyl radicals [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 796: 149010.
- [18] Liu Yongze, Jiang Jin, Ma Jun, et al. Determination of hy-

- droxyl radical yields in the ozone reactions[J].*Journal of Harbin Institute of Technology*,2015,47(2):9–12.[刘永泽,江进,马军,等.臭氧氧化过程中羟基自由基产率测定与分析[J].*哈尔滨工业大学学报*,2015,47(2):9–12.]
- [19] He Xuexiang,Pelaez M,Westrick J A,et al.Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples[J].*Water Research*,2012,46(5):1501–1510.
- [20] Illés E,Takács E,Dombi A,et al.Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution[J].*Radiation Physics and Chemistry*,2012,81(9):1479–1483.
- [21] Tay K S,Rahman N A,Abas M R B.Characterization of atenolol transformation products in ozonation by using rapid resolution high-performance liquid chromatography/quadrupole-time-of-flight mass spectrometry[J].*Microchemical Journal*,2011,99(2):312–326.
- [22] Davididou K,McRitchie C,Antonopoulou M,et al.Photocatalytic degradation of saccharin under UV-LED and blacklight irradiation[J].*Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,2018,93(1):269–276.
- [23] Yang Yi,Lu Xinglin,Jiang Jin,et al.Degradation of sulfamethoxazole by UV,UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate[J].*Water Research*,2017,118:196–207.
- [24] Sunil Paul M M,Aravind U K,Pramod G,et al.Hydroxyl radical induced oxidation of theophylline in water:A kinetic and mechanistic study[J].*Organic & Biomolecular Chemistry*,2014,12(30):5611–5620.
- [25] Xu Fen,Zhang Rufeng,Shen Zhixuan,et al.Degradation of meropenem by UV/H₂O₂:Influencing factors and antibacterial activity[J].*Acta Scientiae Circumstantiae*,2019,39(12):4031–4038.[许芬,张如锋,沈芷璇,等.UV/H₂O₂降解美罗培南的影响因素及毒性研究[J].*环境科学学报*,2019,39(12):4031–4038.]
- [26] Xu Yinghua,Zhang Hong,Chu Chengpu,et al.Dechlorination of chloroacetic acids by electrocatalytic reduction using activated silver electrodes in aqueous solutions of different pH[J].*Journal of Electroanalytical Chemistry*,2012,664:39–45.
- [27] Wang Li,Gao Naiyun,Wei Hongbin,et al.Degradation of endocrine disruptor atrazine in drinking water by UV radiation[J].*Environmental Science*,2006,27(6):1144–1149.[汪力,高乃云,魏宏斌,等.饮用水中内分泌干扰物阿特拉津UV光氧化研究[J].*环境科学*,2006,27(6):1144–1149.]
- [28] Yang Haiyan,Jia Jiumin,Guo Jinpeng.Comparative study on degradation of sulfamethoxazole and ciprofloxacin in UV/H₂O₂ process[J].*China Water & Wastewater*,2016,32(13):82–86.[杨海燕,贾九敏,郭金鹏.UV/H₂O₂降解磺胺甲恶唑和环丙沙星的对比较研究[J].*中国给水排水*,2016,32(13):82–86.]
- [29] Liu Xiaohui,Liu Ying,Lu Shaoyong,et al.Degradation difference of ofloxacin and levofloxacin by UV/H₂O₂ and UV/PS (persulfate):Efficiency,factors and mechanism[J].*Chemical Engineering Journal*,2020,385:123987.
- [30] Feng Xinxin,Du Erdeng,Guo Yingqing,et al.Degradation of organic sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H₂O₂ process:Kinetics and factors[J].*Environmental Science*,2015,36(6):2129–2137.[冯欣欣,杜尔登,郭迎庆,等.UV/H₂O₂降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素[J].*环境科学*,2015,36(6):2129–2137.]

(编辑 赵 婧)

引用格式: Xiang Shuo,Jin Yuhong,Li Qingsong,et al.Oxidation degradation and kinetic analysis of emerging organic contaminant saccharin in water[J].*Advanced Engineering Sciences*,2022,54(5):210–217.[项硕,金雨鸿,李青松,等.水中新型有机污染糖精的氧化降解及动力学分析[J].*工程科学与技术*,2022,54(5):210–217.]