

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.006

人工甜味剂环境行为研究进展*

冯碧婷 干志伟 胡宏伟 孙红文**

(南开大学环境科学与工程学院, 环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071)

摘要 人工甜味剂是一类人工合成或半合成的蔗糖取代物, 由于人们对饮食健康的关注而被越来越广泛地应用于食品和饮料中. 但是大多数人工甜味剂在人体内几乎不被代谢就随尿液和粪便直接排到生活污水中. 近年, 几种典型的甜味剂在水中广泛被检出且浓度较高, 同时研究发现部分甜味剂难以降解, 因此人工甜味剂已被视为新型有机污染物而得到关注. 本文就人工甜味剂在水处理设施中的行为及其在环境来源和分布的相关研究进行了综述, 总结了水处理设施和水环境中甜味剂的污染特征规律, 并对今后的研究进行了展望.

关键词 人工甜味剂, 水环境, 水处理设施, 污染特征.

人工甜味剂是一类人工合成或半合成的蔗糖取代物, 在人体内几乎不被代谢, 即在体内只产生少量热量, 迎合了现代消费者(尤其是糖尿病患者、肥胖人群、龋齿患者)的饮食需求, 加之其较低的生产成本, 因而被广泛应用于食品和饮料中^[1-2]. 此外, 人工甜味剂在药物和个人护理品(如牙膏和润唇膏)中也有添加^[3].

一直以来, 人工甜味剂对人体的安全性备受争议, 各国及世界卫生组织对人工甜味剂的使用都有严格规定. 大多数人工甜味剂在人体内几乎不被代谢即随尿液和粪便直接排入生活污水, 而且研究发现部分甜味剂难以降解. 近年, 几种典型的甜味剂在水中广泛被检出且浓度较高, 因此人工甜味剂已被视为一类新型有机污染物而得到关注.

本文就人工甜味剂在水处理设施及水环境中的分布进行了综述, 总结了其在水处理设施及水环境中的污染特征规律, 并对未来的研究进行了展望.

1 人工甜味剂的结构及研究概述

常见的人工甜味剂有: 安赛蜜、甜蜜素、糖精、三氯蔗糖、阿斯巴甜、纽甜和新橙皮二氢查尔酮(NHDC), 前4种为环境中经常被检出的人工甜味剂. 7种人工甜味剂的结构和一些基本性质见表1.

作为一种新型污染物, 目前还没有标准方法分析检测环境样品中的人工甜味剂. 但就已发表的文献而言, 高效液相色谱-质谱联用法(HPLC-MS/MS)为最常用的检测方法^[4-7], 此外还有高分辨率液相色谱-质谱联用法(LC-HRMS)^[8-10]、离子色谱-质谱联用法(IC-MS)^[11]、高效薄层色谱-质谱联用法(HPTLC-MS)^[12]以及液相色谱-飞行时间质谱法(LC-TOF-MS)^[2]. 对于水相样品, 常采用固相萃取法进行前处理, 用到的固相萃取柱包括 Oasis HLB^[3, 5-6, 12-13]、Strata-X^[5, 14]、CNW Poly-Sery PWAX^[4]和 Bond Elut PPL^[12]. 对于固相样品, 采取极性较高的溶剂进行提取, 包括去离子水^[15]以及甲醇和丙酮的混合提取剂^[16].

2007年, 瑞典对其国内多家污水处理厂进出水和多条河流中的三氯蔗糖进行了检测, 这是首篇对于人工甜味剂环境行为的研究报道. 从2009年开始, 相关的研究逐渐增多, 主要集中在水环境中人工甜味剂(尤其是三氯蔗糖)的污染特征调查. 由于大多数人工甜味剂在体内几乎不被代谢, 所以每年都有大量的人工甜味剂随尿液和粪便进入城市污水, 一些甜味剂在污水处理厂中不能有效降解, 进而进入环境水体. 在美国和欧洲进行的研究表明, 在污水处理厂进出水和地表水中人工甜味剂的浓度可高达 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水平^[5, 7], 远高于其它新型污染物. 另外, 也存在其它来源, 如工业废水、牲畜粪便以及磺酰脲类除草剂的不完全降解^[15].

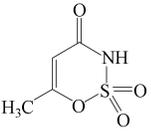
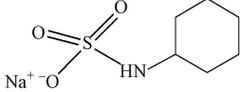
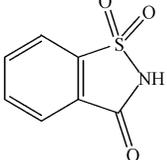
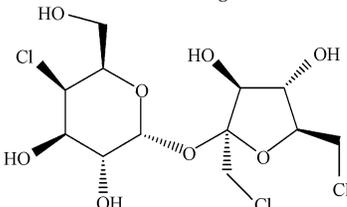
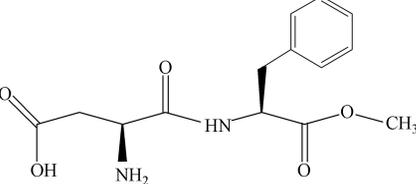
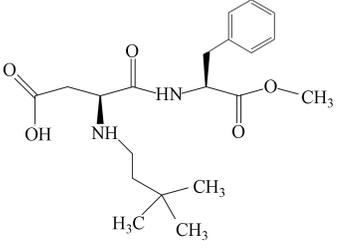
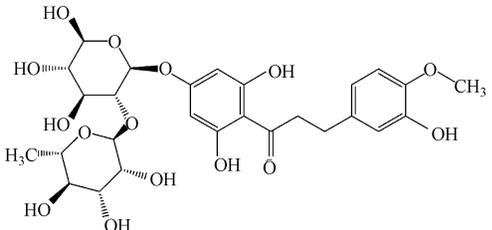
2013年2月20日收稿.

* 国家杰出青年基金项目(41225014)资助.

** 通讯联系人, Tel: 022-23509241; E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

表 1 7 种人工甜味剂的结构和基本性质^[1, 3-4]

Table 1 Structures and basic properties of the seven artificial sweeteners

	CAS No.	结构式	相对分子质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\lg K_{ow}$	相对甜度 ^a	ADI ^b / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{bw}\cdot\text{d}^{-1}$)	占主导市场的地区
安赛蜜	33665-90-6		163.2	-1.33	200	9	北美 欧洲 亚洲
甜蜜素 (钠盐)	139-05-9		179.2 (202.2)	-1.61	30	7	欧洲 亚洲
糖精	81-07-2		183.2	-0.91	300	5	美国 亚洲 欧洲
三氯蔗糖	56038-13-2		397.6	-1	600	17	北美
阿斯巴甜	22839-47-0		294.3	0.07	610— 220	40	北美 欧洲 亚洲
纽甜	165450-17-9		378.5	2.39	7000— 13000	2	美国
新橙皮二氢查尔酮	20702-77-6		612.6	0.75	1800	5	日本 欧洲

注:a:相对于蔗糖的甜度;b:ADI为每日允许摄入量。

从甜味剂的化学结构可以看出,它们具有高度极性,而且有些还以阴离子形式存在,具有高度水溶性,因此,水环境是它们的主要归宿.地表水中的人工甜味剂可通过河床下渗进入地下水.此外,人工甜味剂还可通过农业活动(如粪肥返田、污泥施肥或使用磺酰脲类除草剂)进入到土壤中^[15],进而迁移至地下水.若是饮用水水源取自受污水体,则在饮用水中也可能会有人工甜味剂的检出.图1总结了人工甜味剂在环境中的主要来源与归趋途径.

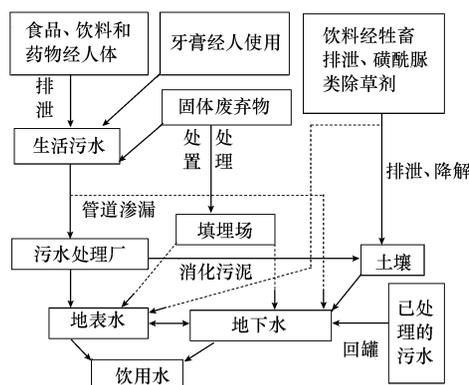


图 1 人工甜味剂在环境中的来源与归趋

Fig. 1 The source and fate of the artificial sweeteners in the environment

2 人工甜味剂在污水处理厂中的分布与去除

2.1 进出水中人工甜味剂的浓度

表 2 总结了三氯蔗糖、安赛蜜、甜蜜素和糖精等 4 种在水环境中常被检测到的人工甜味剂, 在各地的污水处理厂进出水中的浓度和总去除率. 三氯蔗糖是各国研究的热点, 其在所研究的污水处理厂的进出水中检出率为 100%^[7-10, 17]. 从污水处理厂对三氯蔗糖低的去除率可知, 三氯蔗糖比较稳定. 2009 年, Torres 等^[17]在美国亚利桑那州的 7 家污水处理厂的出水中都检出了三氯蔗糖, 最高浓度为 $3.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 2010 年, 由 Ferrer 等^[3]对美国境内不同地区污水处理厂进出水中的三氯蔗糖进行了测定, 检出的三氯蔗糖浓度范围为 $0.8\text{--}1.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 2011 年, Oppenheimer 等^[18]在美国佛罗里达州、得克萨斯州、加利福尼亚州、伊利诺斯州以及密歇根州的污水处理厂出水中检测到了浓度高达 $27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯蔗糖. 除美国外, 在欧洲也有相关的研究. 早在 2006 年, 瑞典就对其国内多家污水处理厂 (共 80 个样品) 中的三氯蔗糖展开了详细的调查, 结果发现, 三氯蔗糖的进水浓度为 $1.7\text{--}7.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 出水浓度为 $0.7\text{--}10.8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8-9]. 但是, 2010 年 Neset 等的研究显示, 三氯蔗糖的进出水浓度显著降低 ($\leq 3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). 这可能与 2008 年瑞典禁售可口可乐有关. 因为在此之前, 可口可乐的消费是瑞典生活污水中三氯蔗糖最主要的来源^[10]. 另外, Scheurer 等^[7, 19]对德国的污水处理厂进出水中 4 种人工甜味剂的研究发现, 4 种甜味剂在污水的进出水中均有检出, 三氯蔗糖的浓度可高达 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 安赛蜜和糖精的浓度较之高一个数量级, 最高为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而甜蜜素的进水浓度最高可达 $190 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 同时, 他们在以色列污水处理厂的出水中检出了更高浓度的三氯蔗糖和安赛蜜^[7]. 本研究小组在天津市一家污水处理厂进出水中均检测到上述 4 种人工甜味剂, 其中, 三氯蔗糖进出水浓度分别为 $1.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.08 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 安赛蜜进出水中的浓度为 $12.64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $11.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而糖精和甜蜜素的浓度分别由进水中的 $9.86 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $31.67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至出水中的 $0.098 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.032 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[20].

甜味剂在各地区用量的差异决定着不同甜味剂在不同地区的浓度差异. 首先甜味剂性质差异导致其用量的差异. 例如, 甜蜜素的甜度较其它甜味剂小, 所以相对用量较大, 污水中浓度也相对较高^[1]. 其次, 法律法规和生活习惯存在差异. 例如, 不同甜味剂的 ADI (人体每日允许摄入量) 值不同, 使用量也不同. 表 2 中只显示了三氯蔗糖在进出水中的浓度值, 而此值受污水处理厂的负载人口数量和每日处理污水量的影响, 所以采用人均负荷量 ($\text{mg}\cdot(\text{cap}\cdot\text{d})^{-1}$) 表示更具有可比性^[10]. 从表 3 中可以看出, 德国污水处理厂进出水中三氯蔗糖的浓度较其它国家低, 这可能是由于各个国家相关的法律不同所致. 例如, 早在上个世纪 90 年代美国已允许在所有的食品和饮料中添加三氯蔗糖, 而德国在 2005 年才批准使用三氯蔗糖. 此外, 欧美之间使用药物习惯不同, 三氯蔗糖在欧美及各国间的使用习惯也会有差异^[1]. 目前, 甜味剂在我国以及亚洲国家污水中分布的相关研究很少, 亟需加强相关研究.

表 2 4 种常见人工甜味剂在各国污水处理厂进出水中的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 与总去除率 (%)Table 2 Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) in influents and effluents and total removal rate (%) of four common artificial sweeteners in wastewater treatment plants worldwide

国家	采样年份 /样品数	三氯蔗糖			安赛蜜			甜蜜素			糖精	
		进水	出水	去除率	进水	出水	去除率	进水	出水	去除率	进水	出水
美国	2009/7 ^[17]	—	1.5—4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2010/5 ^[3]	—	0.8—1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
瑞典	2007/35 ^[8]	3.5—7.9	1.8—10.8	< 10	—	—	—	—	—	—	—	—
	2007/45 ^[9]	1.7—4.1	0.7—4.9	< 17	—	2.3	—	—	—	—	—	—
	2010/1 ^[10]	1.9—2.9	2.5	< 14	1.7—3.2	2.3	< 28	—	—	—	—	—
以色列	2009/1 ^[11]	—	> 10	—	—	> 50	—	—	—	—	—	—
德国	2009/2 ^[11]	< 1	0.8—0.9	10—20	34—50	≤20	≤41	≤190	≤2.8	> 90	34—50	< 2.8
	2010/5 ^[6]	0.4—1.5	0.4—1.5	< 15	8.2—37	11—39	< 25	—	—	—	—	—
瑞士	2008/10 ^[21]	2—9.1	2—8.8	< 8	12—43	14—46	< 19	1—65	< 0.45	> 90	3.9—18	< 1.8
中国	2012/14 ^[4]	1.2	1.1	8.3	12.6	11.2	11.1	31.7	0.03	99.9	9.8	0.1
西班牙	2011/6 ^[12]	4.2	16.5	—	25.5	32	—	31.2	18.3	—	20.7	7.5

注:—表示未测定或未检出。

表 3 4 种常见人工甜味剂在污水处理厂中的人均负荷量 ($\text{mg}\cdot(\text{cap}\cdot\text{d})^{-1}$)Table 3 Estimated per capita load ($\text{mg}\cdot(\text{cap}\cdot\text{d})^{-1}$) to WWTP of artificial sweeteners in several countries

国家	三氯蔗糖	安赛蜜	甜蜜素	糖精	参考文献
德国	0.1—0.2	8.0—9.3	32—39	7.3—9.3	[7]
瑞典	1.7—2.1	—	—	—	[8]
	0.7—0.9	—	—	—	[10]
瑞士	0.9—2.1	6.6—13.4	4.3—17.7	2.2—5.6	[21]

2.2 污水处理厂对人工甜味剂的去除效果

污水处理厂的加工工艺一般可分为:一级处理、二级处理和三级处理(即深度处理)。其中,一级处理为机械处理过程,如初沉池;二级处理是经一级处理后的污水经具有活性污泥的曝气池及沉淀池的处理,常见的处理技术有活性污泥法和絮凝法。通常经过二级处理后的污水就可以达到废水排放标准,所以大多数污水处理厂只采用二级处理。但是二级处理后的污水在一定条件下仍可造成天然水体的污染,所以部分污水处理厂还采取了深度处理,如加氯、紫外辐射或臭氧等氧化消毒技术和活性炭过滤等。多数情况下,污水处理厂对甜蜜素和糖精有较高的去除率^[7, 11],但是由于两者的进水浓度较高,所以在出水中仍可检出。而三氯蔗糖和安赛蜜的去除效率较低,尤其是三氯蔗糖,最高导致去除率仅为 20%^[6, 21]。此外,在一些研究中也出现了出水浓度高于进水浓度的现象,这可能是因为在进水中三氯蔗糖是以共轭或复合体的形式存在,在处理过程中转变成三氯蔗糖,造成出水浓度升高^[8]。另外,污水经各处理单元净化后,出水中的离子抑制效应较低,未采用内标法校正,会使得出水测定浓度值升高^[11]。

2.2.1 常用处理工艺的去除效果

活性污泥法是最早最常见的污水处理工艺,主要是通过污泥吸附和生物降解去除污染物。从 4 种甜味剂的化学结构可以推断,它们均有较强的亲水性,不易分配到固相中,所以污泥吸附不会发挥主要作用。微生物降解对糖精和甜蜜素的去除率较高,处理后可使其浓度降低一个数量级;但是其对安赛蜜和三氯蔗糖的去除效果不明显^[17, 22]。Torres 等^[17]的研究表明,无论是在好氧条件下还是厌氧条件下,三氯蔗糖都不发生降解。

2.2.2 深度处理工艺的去除效果

(1) 臭氧

通常情况下,带有活性芳香基团、胺基或是双键的化合物(如双氯芬酸、卡巴咪嗪等)在 $\text{pH} = 7$ 的条件下经臭氧氧化后浓度都可降至检出限以下^[23]。在水溶液中,痕量有机污染的臭氧氧化有两种可能的途径:一种是与臭氧直接反应。反应中,臭氧有选择性地结合在高电子密度的活性位点上,如双键或胺

基^[24]. 有研究发现, 臭氧过程对安赛蜜有一定的去除效果^[5], 这可能是因为安赛蜜分子上有胺基存在, 但在三氯蔗糖分子上目前未发现可直接被臭氧氧化的活性位点. 另一种是同自由基(如·OH)反应. Soh 等^[25]对此途径进行了研究, 结果发现, 在不加自由基猝灭剂的条件下, 三氯蔗糖被·OH 显著地降解; 而加了猝灭剂后, 三氯蔗糖无降解, 由此可证明自由基降解途径占主导. Sharma 等^[26]的研究也表明, 活性自由基(如·OH)可提高氧化降解三氯蔗糖的效率. 但由于·OH 是一种普适性氧化剂, 在实际处理过程中必然会有其它有机物竞争这些活性中间体, 因而这种降解效率会大大降低. 另外, 在实际调研中, Hollender 等^[23]发现三氯蔗糖在经臭氧氧化后被去除了 31% 左右. Torres 等^[17]也发现在常规的污水处理条件下, 臭氧对三氯蔗糖的氧化效果不显著.

(2) 氯化

Soh 等^[25]在实验室模拟了实际污水处理厂氯化条件对三氯蔗糖的反应, 结果发现, 24 h 后三氯蔗糖几乎没有降解. 从分子结构上看, 可能是因为三氯蔗糖分子缺乏电负性位点而且已拥有 3 个氯原子, 所以不容易再被氯化. 有研究显示, 在污水处理过程中常用的氯浓度条件下, 三氯蔗糖只有 1.5% 的降解. 而且在实际处理过程中, 污水里会有大量其它有机物的竞争, 因此可以与三氯蔗糖反应的氯原子很少. 除此之外, 大多数污水处理厂采用的氯消毒接触时间小于 10 min, 所以在实际的污水处理过程中, 氯消毒对三氯蔗糖的去除作用不显著^[22].

(3) 紫外辐射

同臭氧氧化和氯化效果一样, 紫外辐射对三氯蔗糖的去除效果也不显著. 用 254 nm 波长的紫外光照射 24 h 后三氯蔗糖仅降解约 10%^[22].

总之, 无论是实验室研究还是实际调研都显示污水处理各项技术对三氯蔗糖的去除效果均不明显.

2.3 污泥中的浓度

由于大多数研究采用的是未固化的污泥, 而三氯蔗糖、安赛蜜、甜蜜素和糖精这 4 种甜味剂均具有较高的亲水性, 所以容易在水相中分布. Buerge 等^[21]调查了初沉池中分离出的污泥中 4 种甜味剂的浓度, 结果发现, 三氯蔗糖、安赛蜜和糖精的浓度与未处理的污水中的浓度相近, 这可由它们高的亲水性来解释; 但是甜蜜素的浓度较污水浓度低了一个数量级, 同它在污水处理厂高的去除率 (> 90%) 相符. 此外, Brorström-Lundén 等^[8]研究发现, 脱水污泥中三氯蔗糖的浓度很低, 接近检出限. 所以, 污泥对这几种甜味剂的吸附能力很弱, 它们主要分布在水相中, 不会在污泥中积累. 但是值得注意的是, 这些污泥可能被用作肥料返田, 当返田污泥含水率较高时, 会使这些甜味剂重新进入到环境中.

3 人工甜味剂在地表水中的污染特征

城市生活污水中的人工甜味剂, 尤其是在水处理过程中表现出高度稳定性的安赛蜜和三氯蔗糖, 经污水处理厂后不能被完全去除因而会随着出水进入到地表水体中. 从图 2 可以看出, 目前人工甜味剂已经广泛分布在地表水中, 而且一些地区地表水中三氯蔗糖的浓度高达几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 甚至达到 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平, 迄今为止最高报道浓度为 $3.05\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5, 8-9, 18].

Ferrer 等^[3]对美国的 6 条河流进行了检测, 仅在 1 条河水检出三氯蔗糖, 但因该研究检出限较高 ($50\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 所以并不能够说明这几条河中无三氯蔗糖的污染. 从图 2 还可以看出, 在美国的近海处也检测到了三氯蔗糖, 而在其附近的河流中有较高浓度的三氯蔗糖, 因此, 很可能是流入海水中的地表径流污染了附近的海域. 该研究的作者担心海水中的三氯蔗糖可能会随着地球上的洋流扩散到全球^[27], 但与此同时海水对其所起到的巨大的稀释作用亦不容忽视. 2008 年, Loos 等^[5]在欧洲 27 个国家采集了 120 个地表水样品, 经检测发现, 虽然欧洲在 2005 年才开始批准使用三氯蔗糖, 但是在这些水体中已经可以检测到三氯蔗糖(检出率约 50%), 西欧国家尤为显著, 最高浓度可达 $0.92\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 另有研究在德国、瑞典和瑞士的地表水中也检出了较高浓度的三氯蔗糖, 分别高达 0.10 、 0.47 和 $0.60\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8, 19, 26]. 本研究小组调查了天津海河和附近的渤海海域, 从中也检出了浓度分别为 $0.30\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $74\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯蔗糖^[4].

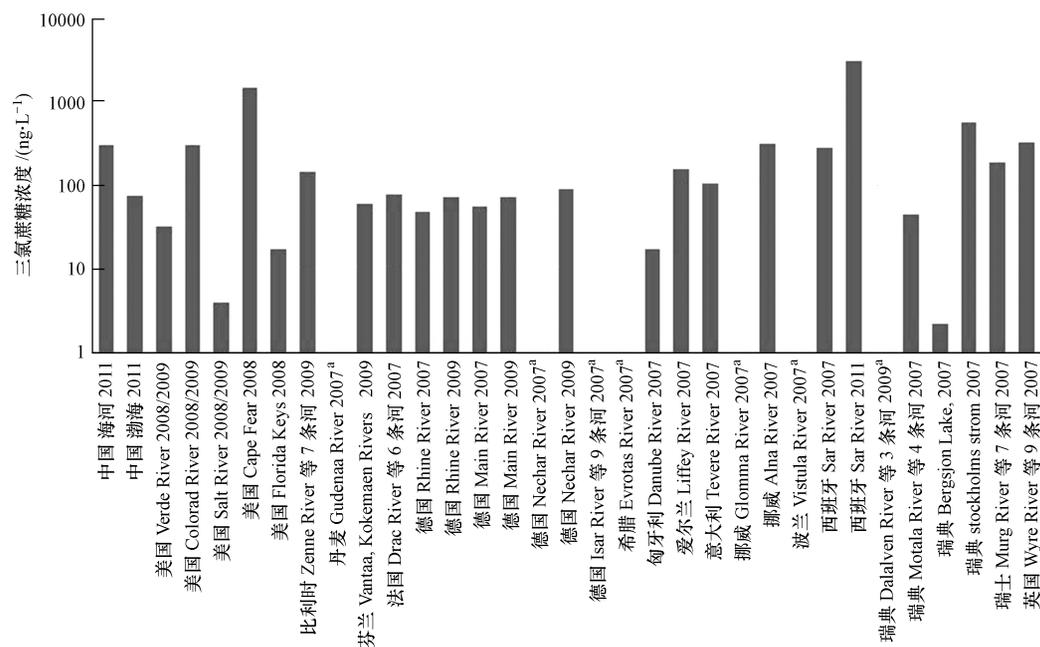


图2 地表水中三氯蔗糖的浓度^[4-5, 7-8, 9, 17, 27]

a 表示在地表水中未检出

Fig. 2 Concentrations of sucralose in surface water (ng·L⁻¹)

不仅三氯蔗糖在地表水中普遍存在,另一种稳定性较高的人工甜味剂安赛蜜同样在多国的地表水体中被检测到^[4, 6-7]. 本研究小组在天津的海河中检测出的安赛蜜浓度高达 $3.72 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时在渤海采集的水样中也检出安赛蜜浓度高达 $73.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4]. 另外,加拿大的 5 条河流中有浓度高达 $88 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的安赛蜜^[11]. 在德国的莱茵河和美因河中也测到了较高浓度的安赛蜜,分别为 0.61 和 $3.20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7]. Buerge 等^[21]在瑞士的 4 条河流和 9 个湖泊中进行了采样测定,大部分的水体中检测到了安赛蜜,且最高浓度为 $2.80 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 另一项在瑞士的研究更是检出了浓度高达 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的安赛蜜,同时该研究还发现,只有在有污水排入的地表水中才会检测到安赛蜜,而且在人口密度最大、污水稀释最小的采样点测到了最高的浓度值^[28]. 这进一步说明地表水中的安赛蜜主要源于生活污水,而安赛蜜可以作为一种很好的生活污水示踪剂. 总之,三氯蔗糖和安赛蜜在地表水中普遍存在,而且安赛蜜的浓度往往远高于其它人工甜味剂^[7].

人工甜味剂在地表水中的普遍存在使得它在水体中的自然衰减过程也值得关注. 有实验显示,三氯蔗糖在较高的温度 ($65 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 和碱性条件 ($\text{pH} = 10$) 下可发生水解^[25]. 水解过程中糖苷键断裂,生成 1,6-二氯-1,6-二脱氧-D-果糖和 4-氯-4-脱氧-D-半乳糖^[29]. 但是,在 $\text{pH} = 3$ 的条件下,水中的三氯蔗糖 1 年内水解不到 1%;在接近中性的条件下,三氯蔗糖更是不发生水解^[8]. 所以,在环境条件下 ($\text{pH} 4-9$),水中的三氯蔗糖也几乎不会发生水解. 这同食品和饮料中三氯蔗糖在较宽的 pH 范围和较高温度 ($140 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 下表现出的高稳定性相一致^[30]. 三氯蔗糖在水体中不仅不易水解,生物降解的速率也很缓慢. 有研究显示,当在湖水加入 $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯蔗糖时,10 周后只降解了不到 20%^[29].

4 人工甜味剂在土壤和地下水中的污染特征

从图 1 可知,一些人工甜味剂在污水和地表水中普遍而持久存在,会通过污水灌溉、管道渗漏等途径进入到土壤中. 此外,粪肥返田、污泥施肥以及磺酰脲类除草剂的施用也会将甜味剂引入土壤. 进入到土壤中的甜味剂在土壤中的迁移转化必然会影响到附近地下水,所以很有必要对这些甜味剂在土壤中的归趋和地下水中的浓度特征进行研究.

Buerge 等^[15]研究了有氧条件下 4 种人工甜味剂在不同类型的土壤(耕地土、肥沃的草地土、高地牧草土以及灭菌土)中的降解行为. 结果发现,经湿度校正后,甜蜜素、糖精、安赛蜜和三氯蔗糖的半衰期分别为 0.8、3.3、6.1 和 9.0 d. 三氯蔗糖的降解速率受 pH 的影响, pH 较低时,降解较为缓慢. 磺酰脲类

甜味剂的降解不受 pH 的影响,且与土壤质地并无显著的关系.糖精和甜蜜素在土壤中的快速降解同其在污水处理厂中所观测到的结果相一致,而安赛蜜和三氯蔗糖却与之相反,这可能是由于在活性污泥和土壤中的微生物共代谢存在着差异以及这些甜味剂在土壤中的滞留时间比在污泥中的时间长所导致.这种现象同样存在于其它的化合物,如除真菌剂环丙唑在污水处理厂中不发生转化而在土壤中却可发生降解,降解半衰期为 29—70 d^[31].与此同时,该研究也再次证实了甜味剂在土壤中的降解是生物作用,因为在灭菌的土壤中 4 种甜味剂仅有很少的降解,有的甚至观察不到^[15].

Scheurer 等^[7]研究了以色列土壤含水层对甜味剂的去除效果.该土壤含水层将污水处理厂处理后的二次废水引入一个可以下渗的凹地,污水通过下方约 40 m 深的不饱和含水层进行过滤,随后在饱和含水层中水平流动.研究者可以通过二次处理的污水、下渗池附近方圆 1000 m 处的观测井和回收井对甜味剂进行监测.结果发现,在 4 种甜味剂中,安赛蜜的浓度最高,土壤含水层对安赛蜜的去除效果比污水处理过程的去除效果更差;含水层中三氯蔗糖的浓度虽显著下降,但是经过 1 年多的时间后,在附近的回收井中检出浓度仍高达 $1.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.而另有研究表明,经此土壤含水层处理后,除卡马西平和普里米酮外,大多数的痕量有机污染物的去除率约为 90%,且在下渗池正下方的井中仅有很低的浓度检出^[32].

土壤中甜味剂的降解速率通常随土壤深度增加而降低.土柱淋滤实验表明,甜味剂在表层土中的滞留时间很短,这可能因为其亲水性较强,土壤颗粒对其的吸附性能相对较弱.甜蜜素和糖精在这种环境条件下可以发生降解,但是随着土壤深度的加深,土壤的理化条件,如还原电位的改变也会对这两种甜味剂的降解有显著地影响^[15].然而,安赛蜜和三氯蔗糖却表现出较强的稳定性,这同土壤含水层处理和河床过滤过程对 4 种甜味剂的降解效果相类似^[7].加拿大 Van Stempvoot 等^[11]的对化粪池中 4 种人工甜味剂迁移转化的研究显示,在化粪池中 4 种甜味剂均被检出且随着土壤深度的增加,糖精和甜蜜素的浓度逐渐降低,最终在池下约 4 m 处两者浓度降至检出限以下.三氯蔗糖的浓度也随深度的增加而显著下降.由于三氯蔗糖在固相上的吸附很弱^[11, 25],因此可以推测,三氯蔗糖在氧气浓度较低甚至厌氧条件下也可发生衰减.但是安赛蜜却一直表现出很强的稳定性,在化粪池中的平均浓度约为 $70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,池下超过 4 m 深处的浓度约 $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,在该滤床下游的地下水中仍有浓度高达 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的安赛蜜.所以安赛蜜可以作为水环境中一种很好的污水示踪剂.

总之,在所研究的 4 种人工甜味剂中,糖精和甜蜜素虽在污水中有很高的浓度,但是经过一系列的生物处理过程后,对地下水的威胁较小,但是这两者生物降解产物的鉴定和环境行为仍值得关注;安赛蜜和三氯蔗糖在这些过程中表现出较强的稳定性,因此,很有可能污染到地下水.目前的研究显示,在加拿大 5 座城市的 8 处地下水中检测到了这 4 种人工甜味剂,尤其是安赛蜜,不仅在 8 个采样点中全部检出而且浓度高达 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平.虽然三氯蔗糖的检出率不高,但是这可能是由于它较高的检出限 ($5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 所致,所以不能排除它对地下水的污染.瑞士的地下水中也有高达 $4.7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的安赛蜜被检出^[15].在美国, Ferrer 等^[3]在其所采集的 8 个样品中检出了浓度范围为 $0.8—2.4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯蔗糖,未检出糖精.值得注意的是,在一些兴建较早的垃圾填埋场附近的地下水样品中,糖精的浓度很高,而安赛蜜的浓度较低,所以生活污水对此处人工甜味剂贡献较小,检出的糖精可能主要源于这些城市垃圾^[11].

5 人工甜味剂在自来水处理厂中的去除及其在饮用水中的分布

5.1 人工甜味剂在自来水处理厂中的去除

(1) 岸滤和人工地下水回灌

在原水进入自来水厂前,有时会先经过岸滤和地下水回灌的过程.岸滤具有与河水自然下渗类似的净化特征,主要通过过滤、吸附转化、水解、二级氧化还原和微生物作用共同净化水质,对微量污染物有强的清除作用^[32].人工地下水回灌是一种比较好的污水再利用的方式,它是将经过深度处理后的出水回灌至地下,经土壤含水层处理后补充地下水源.从污水处理厂对人工甜味剂的去除规律可知,糖精和甜蜜素均可被微生物降解,所以岸滤和人工地下水回灌对它们的去除率很高,有时可达 100%^[27].然而,它们两者的降解产物未得到证实,进而产物是否可被后续水处理过程去除也未可知^[24].由于污水在土

壤中停留一定时间后,大多数污染物可得以去除^[11],所以以地下水为水源的饮用水处理相对比较简单,通常仅进行消毒处理.但是,由于该水源的污染负荷比地表水低很多,其受到排放废水污染的可能性较大.一旦废水通过管道渗漏与地下水直接连接,人工地下水回灌和岸滤对这些组分几乎没有去除作用^[1].

(2) 臭氧

有研究发现,甜蜜素可以被羟基自由基或臭氧氧化^[33-34],而且在较高的臭氧浓度下可很快被降解^[35],这可能与其分子中的胺基有关.另外,Scheurer 等^[24]还发现甜蜜素被臭氧氧化的主要产物为环己酮,在酸性条件下,还有较多的磺胺酸产生.然而,糖精在环状结构上也有一个胺基部分,但是两者在臭氧氧化过程中却表现出截然不同的效果.糖精在臭氧条件下的去除率较低; $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧浓度下,几乎不被降解;在 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的臭氧浓度下,仅有 20%—30%的降解.三氯蔗糖自身的化学结构不易被臭氧攻击,所以在臭氧条件下很稳定,不易被降解^[34].Scheurer 等^[24]在研究安赛蜜的主要臭氧氧化产物时发现,乙酸和一种质荷比为 170 的磺酰胺类醛水化合物是其主要氧化产物,并从产物推测安赛蜜分子上的碳碳双键是臭氧分子的进攻位点.人工甜味剂在臭氧氧化过程中的降解受臭氧浓度和接触时间的影响,自来水臭氧消毒的国际常规标准为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶解度值,接触时间约 4 min ^[36],加之进水中安赛蜜的浓度较高,因此在实际的臭氧氧化处理后仍会检出安赛蜜.Scheurer 等^[35]调查了自来水厂中臭氧过程对安赛蜜的去除率,为 18%—60%.

(3) 活性炭吸附

在饮用水处理中,活性炭被普遍用于去除微量有机污染物如杀虫剂或产生臭味的化合物.所使用的活性炭的形式为粉末活性炭或颗粒活性炭.对于不同的有机分子,活性炭的吸附亲和力相差较大.活性炭吸附被认为是去除原水中组分的一种非常有效的方法,抗生素、卡马西平和酸性组分均可被其吸附去除.Scheurer 等^[35]进行的活性炭滤层穿透实验发现,在 4 种人工甜味剂中,糖精的穿透性最差,而较难被一般水处理单元去除的三氯蔗糖在实验中表现出了低的穿透性,几周后仍能停留在活性炭滤层中.活性炭对安赛蜜的去除效果同滤层过滤负荷有很大的关系,当其负荷低于 $30 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,去除效果较为明显.活性炭对甜蜜素的吸附效果不明显.但是由于在实际的水处理过程中,活性炭滤床的动力学和负荷变化较大,所以研究者又对 6 家自来水厂中活性炭对甜味剂的去除效率进行了实际调研并得出了与实验结果相一致的结论,尤其对三氯蔗糖而言,活性炭过滤单元确实表现出较显著的去除效果.

(4) 氯化

4 种人工甜味剂在实验室和现场调查的氯氧化过程中均未发生转化^[35].这同污水处理厂的氯氧化消毒的处理效果是相一致的.

5.2 在饮用水中的分布

糖精和甜蜜素由于较易被生物降解,所以在自来水厂最后的出水中检出的浓度较低^[4]甚至未被检测到^[2, 28].由前面的论述可知,安赛蜜在地表水和地下水中均有较高的浓度,虽然臭氧氧化可以去除部分的安赛蜜,但是在天津的自来水厂出水中检出的安赛蜜浓度为 $0.504 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[20],在德国的几家自来水厂的出水中检测到的安赛蜜浓度为 $0.76 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[35],而在瑞士的自来水中含有 $2.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的质量浓度检出^[11].在美国调查的几家自来水厂的水中,受到污水或娱乐用水污染的水源中均有三氯蔗糖的检出,浓度为 0.047 — $2.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,经过处理的出水仍可检测到浓度为 0.049 — $2.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三氯蔗糖^[36],本研究小组在天津自来水厂出水中也检出了相当浓度的三氯蔗糖^[20].

6 总结与展望

本文主要针对 4 种常见人工甜味剂在污水处理设施和环境介质中的分布和污染特征进行了详细论述.可以看出,这 4 种人工甜味剂在多种环境介质中可被检测到.其中,三氯蔗糖和安赛蜜更是广泛而稳定地存在于这些环境介质中.但目前我国乃至亚洲地区关于人工甜味剂的研究报道还很少.本研究小组在天津的初步研究表明,在污水处理厂、地表水、地下水及饮用水中都存在着与国外相当浓度水平的人工甜味剂^[4, 20],代表性化合物也是三氯蔗糖和安赛蜜,今后还应在全国范围内开展此类研究.在摸清环境分布的基础上,应该加强环境化学和生态毒理的特征研究.

人工甜味剂的迁移转化等环境化学行为可展开如下研究:(1)光降解和微生物降解对于特定环境中甜味剂去除的贡献及机理;(2)界面迁移过程,甜味剂具有较强的水溶性,水环境是其主要归宿,但是其向气相及生物,特别是陆生植物的迁移值得关注.另外,作为亲水性很强的极性化合物,甜味剂与其它污染物,如重金属的复合污染效应也值得关注.目前甜味剂作为一种环境新型有机污染物,其生态毒理的研究已引起较大关注,现有的研究表明,人工甜味剂的毒性不大^[16],但其慢性毒性效应及新的毒理学终点有待研究.

参 考 文 献

- [1] Lange F, Scheurer M, Brauch H J. Artificial sweeteners—a recently recognized class of emerging environmental contaminants: A review [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 403(9): 2503-2518
- [2] Tollefsen K E, Nizzetto L, Huggett D B. Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment [J]. *Sci Total Environ*, 2012, 438: 510-516
- [3] 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]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(25): 4127-4134
- [4] Gan Z W, Sun H W, Wang R N, et al. A novel solid-phase extraction for the concentration of sweeteners in water and analysis by ion-pair liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1274: 87-96
- [5] Loos R, Gawlik B M, Boettcher K, et al. Sucralose screening in European surface waters using a solid-phase extraction-liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry method [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(7): 1126-1131
- [6] Ordóñez E Y, Quintana J B, Rodil R, et al. Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1256: 197-205
- [7] Scheurer M, Brauch H J, Lange F. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT) [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 394(6): 1585-1594
- [8] Brorström-Lundén E, Svenson A, Viktor T, et al. Measurements of sucralose in the Swedish Screening Program 2007- PART I ; Sucralose in surface waters and STP samples [R]. 2008
- [9] Brorström-Lundén E, Svenson A, Viktor T, et al. Measurements of sucralose in the Swedish screening program 2007-part II ; sucralose in biota samples and regional STP samples [R]. 2008
- [10] Neset T S, Singer H, Longree P, et al. Understanding consumption-related sucralose emissions — A conceptual approach combining substance-flow analysis with sampling analysis [J]. *Sci Total Environ*, 2010, 408(16): 3261-3269
- [11] Van Stempvoort D R, Roy J W, Brown S J, et al. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments [J]. *J Hydrol*, 2011, 401(1/2): 126-133
- [12] Morlock G E, Schuele L, Grashorn S. Development of a quantitative high-performance thin-layer chromatographic method for sucralose in sewage effluent, surface water, and drinking water [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(19): 2745-2753
- [13] Huntscha S, Singer H P, Mcardell C S, et al. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1268: 74-83
- [14] Zyglar A, Wasik A, Kot-Wasik A, et al. Determination of nine high-intensity sweeteners in various foods by high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 400(7): 2159-2172
- [15] Buerge I J, Keller M, Buser H R, et al. Saccharin and other artificial sweeteners in soils: Estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 45(2): 615-621
- [16] Lillicrap A, Langford K, Tollefsen K E. Bioconcentration of the intense sweetener sucralose in a multitrophic battery of aquatic organisms [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2011, 30(3): 673-681
- [17] Torres C I, Ramakrishna S, Chiu C A, et al. Fate of sucralose during wastewater treatment [J]. *Environ Eng Sci*, 2011, 28(5): 325-331
- [18] Oppenheimer J, Eaton A, Badruzzaman M, et al. Occurrence and suitability of sucralose as an indicator compound of wastewater loading to surface waters in urbanized regions [J]. *Water Res*, 2011, 45(13): 4019-4027
- [19] Scheurer M, Storck F R, Graf C, et al. Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment [J]. *J Environ Monit*, 2011, 13(4): 966-973
- [20] 干志伟, 孙红文, 冯碧婷. 人工甜味剂在污水处理厂和自来水厂的归趋 [J]. *环境科学研究*, 2012, 25(11): 1250-1256
- [21] 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]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(12): 4381-4385
- [22] Kokotou M G, Asimakopoulos A G, Thomaidis N S. Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment: Analytical methodologies and environmental impact [J]. *Anal Methods*, 2012, 4(10): 3057-3070
- [23] Hollender J, Zimmermann S G, Koepke S, et al. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded

- with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration [J]. *Environ Sci Technol*,2009,43(20):7862-7869
- [24] Scheurer M, Godejohann M, Wick A, et al. Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*,2012,19(4):1107-1118
- [25] Soh L, Connors K A, Brooks B W, et al. Fate of sucralose through environmental and water treatment processes and impact on plant indicator species [J]. *Environ Sci Technol*,2011,45(4):1363-1369
- [26] Sharma V K, Sohn M, Anquandah G A, et al. Kinetics of the oxidation of sucralose and related carbohydrates by ferrate(VI) [J]. *Chemosphere*,2012,87(6):644-648
- [27] Mead R N, Morgan J B, Avery G B, et al. Occurrence of the artificial sweetener sucralose in coastal and marine waters of the United States [J]. *Mar. Chem.*,2009,116(1/4):13-17
- [28] Muller C E, Gerecke A C, Alder A C, et al. Identification of perfluoroalkyl acid sources in Swiss surface waters with the help of the artificial sweetener acesulfame [J]. *Environ Pollut*,2011,159(5):1419-1426
- [29] Labare M, Alexander M. Microbial cometabolism of sucralose, a chlorinated disaccharide, in environmental samples [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*,1994,42(1):173-178
- [30] Knight I. The development and applications of sucralose, a new high-intensity sweetener [J]. *Can J Physiol Pharmacol*,1994,72(4):435-439
- [31] Kahle M, Buerge I J, Hauser A, et al. Azole fungicides: Occurrence and fate in wastewater and surface waters [J]. *Environ Sci Technol*,2008,42(19):7193-7200
- [32] Drewes J, Heberer T, Reddersen K. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse [J]. *Water Sci Technol*,2002,46(3):73-80
- [33] Aschmann S M, Chew A A, Arey J, et al. Products of the gas-phase reaction of OH radicals with cyclohexane: Reactions of the cyclohexoxy radical [J]. *J Phys Chem A*,1997,101(43):8042-8048
- [34] Barletta B, Bolzacchini E, Fossati L, et al. Metal-free functionalization of the unactivated carbon-hydrogen bond: The oxidation of cycloalkanes to cycloalkanones with ozone [J]. *Ozone-Sci Eng*,1998,20(2):91-98
- [35] 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 Res*,2010,44(12):3573-3584
- [36] Mawhinney D B, Young R B, Vanderford B J, et al. Artificial sweetener sucralose in US drinking water systems [J]. *Environ Sci Technol*,2011,45(20):8716-8722

Research progress on the environmental behavior of artificial sweeteners

FENG Biting GAN Zhiwei HU Hongwei SUN Hongwen*

(MOE Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering,
Nankai University, Tianjin, 300071, China)

ABSTRACT

Artificial sweeteners are used worldwide as a class of synthetic or half-synthetic sugar substitutes in food and beverages. Most of them can hardly be metabolized *in vivo*, thus are excreted via urines and feces before entering the environmet. Some typical artificial sweeteners have been proved to occur ubiquitously in the aquatic environment with the highest concentration up to 190 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Furthermore, some artificial sweeteners are also recalcitrant against the removal process in water treatment plants. Therefore, they have been recently recognized as emerging organic contaminants. In this paper, the behavior of artificial sweeteners in water treatment processes and their source and occurrence in the environment are reviewed, and the contamination characteristics of the artificial sweeteners are summarized. Some future research directions in this field are proposed accordingly.

Keywords: artificial sweeteners, aquatic environment, water treatment processes, characteristics of contamination.