

低温等离子体降解果品加工废水中糖类物质的研究

徐文慧¹, 周锦云², 蔡静², 张加干², 范铭², 张俊^{1,2}

(1. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江金华 321004) (2. 浙江省农业科学院食品科学研究所, 农业部果品产后处理重点实验室, 浙江省果蔬保鲜与加工技术研究重点实验室, 浙江杭州 310021)

摘要: 利用臭氧发生器与低温等离子体技术处理废水中的糖类物质, 通过重铬酸钾法和苯酚-硫酸法检测 12 种糖类物质的化学需氧量 COD_{Cr} (Chemical Oxygen Demand) 值与含糖量, 对比经低温等离子体不同时间处理后糖类物质的含糖量的改变与 COD_{Cr} 的降解效率, 进一步分析低温等离子体技术处理果品加工废水的可行性。数据显示: 糖类物质 COD_{Cr} 值与其质量浓度、摩尔浓度都有较好的线性关系, C、H、O 原子个数与 COD_{Cr} 关系为: 1 mmol (CH₂O) COD_{Cr} 值为 2.49±0.25 mg/L。12 种糖类物质经臭氧发生器和低温等离子体不同处理时间后的糖含量和 COD_{Cr} 值都呈下降趋势。两种方式处理 10~40 min 时 COD_{Cr} 值下降趋势较大, 在 40 min 后趋于平缓。经低温等离子体处理 60 min 后, COD_{Cr} 值下降到初始溶液 COD_{Cr} 值的 42%~49%、糖含量下降到初始溶液糖含量的 44%~59%; 经臭氧发生器处理 60 min 后, COD_{Cr} 值下降到初始溶液 COD_{Cr} 值的 45%~53%、糖含量下降到初始溶液糖含量的 49%~65%。结果显示: 经低温等离子体处理后 COD_{Cr} 的降解效果与糖含量的降低都优于臭氧发生器, 说明低温等离子体对果品加工废水中糖类物质有降解作用, 对水质有改善作用。

关键词: 臭氧发生器; 低温等离子体; 果品加工废水; 糖类物质; 化学需氧量 (COD_{Cr}); 糖含量

文章编号: 1673-9078(2019)010-164-173

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.10.023

Degradation of Sugars in Fruit Processing Wastewater by Low Temperature Plasma

XU Wen-hui¹, ZHOU Jin-yun², CAI Jing², ZHANG Jia-gan², FAN Ming², ZHANG Jun^{1,2}

(1. College of Chemistry and Life Sciences, ZheJiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(2. Institute of Food Science, ZheJiang Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Post-harvest Processing of Fruits of the Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Research on Preservation and Processing Technology of Fruits and Vegetables of Zhejiang Province, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The chemical oxygen demand (COD_{Cr}) and sugar content of 12 kinds of carbohydrates were measured by potassium dichromate method and phenol-sulfuric acid method. The change of sugar content and COD_{Cr} degradation efficiency of carbohydrates treated by low temperature plasma at different time were compared. Feasibility of treating fruit processing wastewater by body technology. The data show that the COD_{Cr} value of carbohydrates has a good linear relationship with their mass concentration and molar concentration. The relationship between the number of C, H, O atoms and COD_{Cr} is: 1 mmol (CH₂O) COD_{Cr} value is 2.49±0.25 mg/L. The phenol sulfuric acid method was used to determine the sugar content. The sugar content and COD_{Cr} value of 12 kinds of sugar substances after different treatment time by ozone generator and low temperature plasma showed a downward trend. The COD_{Cr} value of the two treatments declined significantly in 10~40 minutes, and tended to be flat after 40 minutes. After 60 minutes of low temperature plasma treatment, COD_{Cr} value decreased to 42%~49% of the initial solution COD_{Cr} value, sugar content decreased to 44%~59% of the initial solution sugar content; after 60 minutes of ozone generator treatment, COD_{Cr} value decreased to 45%~53% of the initial solution COD_{Cr} value, sugar content decreased to 49%~65% of the initial solution sugar content. The results showed that the degradation effect of COD_{Cr} and the reduction of sugar content after low temperature plasma treatment were better than that of ozone generator, which indicated that low temperature plasma could degrade sugar substances in fruit processing wastewater and improve water quality.

收稿日期: 2019-04-23

基金项目: 国家现代农业(柑橘)产业技术体系专项资金资助(CARS-27-06B)

作者简介: 徐文慧(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与自动化装备

通讯作者: 张俊(1979-), 男, 副研究员, 研究方向: 农产品加工与自动化装备

Key words: ozone generator; low temperature plasma; fruit processing wastewater; carbohydrates; Chemical Oxygen Demand (CODcr); sugar content

果品加工产生的废水中含有大量糖类物质^[1], 主要有葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖和半乳糖等^[2]。水体的化学需氧量 (CODcr) 值和水中糖类物质含量密切相关^[3], 倘若未经处理直接排放, 会污染水体, 造成水资源的流失^[4], 影响人们生活。果品加工废水的来源广泛, 以柑橘罐头的加工生产为例, 废水主要来源于烫橘、剥皮分瓣、酸碱处理、分级、检验挑选和低温杀菌等多个过程。尤其是橘瓣在酸碱处理过程中产生的废水, 其 CODcr>3000 mg/L, 若不经处理排放会对环境造成较大污染。

目前, 果品加工废水的研究多数集中在水体成分分析和 CODcr 的研究, 如王晨^[5]研究发现柑橘罐头加工废水中含有大量的果胶、果肉和糖类物质。Araceli Gonzalez 等^[6]人研究发现果汁加工废水中的主要污染物是糖 (葡萄糖和果糖)。郑艳芬等^[7]人对水果罐头加工废水水质研究发现, 废水中含有糖分、果肉和果胶等, 表现出较高的 CODcr 值。吴丹^[2]对柑橘罐头加工废水研究发现葡萄糖质量浓度与 CODcr 值有较好的线性关系。国内外处理果品加工废水主要是通过降低废水 CODcr 值来改善出水水质, 常用的方法有: 气浮混凝沉淀—水解酸化—活性污泥处理法、水解—生物接触氧化处理法和微生物法等^[8,9]。但现有条件下的废水处理仍然存在很多问题, 如处理过程加入的大量混凝剂, 会导致污泥在调节池沉积, 影响后续的出水水质; 加药混凝沉淀或气浮的药剂用量很大, 处理成本较高^[10]; 废水中水质水量不稳定易对该工艺造成负荷冲击, 影响处理效果^[11]等。因此研究废水处理新技术存在必要性。

低温等离子体技术是近几年来处理废水新技术, 在外加电场的作用下, 介质放电产生大量高能电子轰击污染物分子, 使其电离、解离和激发, 引发一系列反应, 降解污染物^[12]。低温等离子体的产生方法主要有高压脉冲放电法、介质阻挡放电法、辉光放电法和滑动弧放电法^[13]。该技术是一种兼具高能电子辐射、臭氧氧化和光化学催化氧化三种作用于于一体的废水处理技术, 具有操作简单、降解速率快、处理范围广、无二次污染、可在常温常压下进行等优点, 是一种有着较好前景的水处理技术。

本文测定果品加工废水中常见的 12 种糖类物质经低温等离子体技术处理不同时间后糖含量与 CODcr 值的改变, 确定糖类物质 CODcr 值与其质量浓度、摩尔浓度的关系, 分析糖类物质 C、H、O 原

子个数与 CODcr 的关系, 进一步探讨低温等离子体技术处理果品加工废水的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

标准糖均采购于 Sigma 公司: L-鼠李糖 (L-Rhamnose)、D-阿拉伯糖 (D-Arabinose)、D-木糖 (D-(+)-Xylos)、D-岩藻糖 (D-(+)-Fucose)、D-甘露糖 (D-Mannose)、D-葡萄糖 (D-Glucose)、D-半乳糖 (D-Galactose)、果糖 (Fructose)、蔗糖 (Sucrose)、乳糖 (Lactose)、D-葡萄糖醛酸 (D-Glucuronic acid)、D-半乳糖醛酸 (D-Galacturonic acid)。化学试剂均为分析纯, 全部采购于国药集团化学试剂有限公司: 重铬酸钾、邻菲罗啉、硫酸亚铁、硫酸、硫酸银、苯酚、硫酸汞。

1.2 仪器与设备

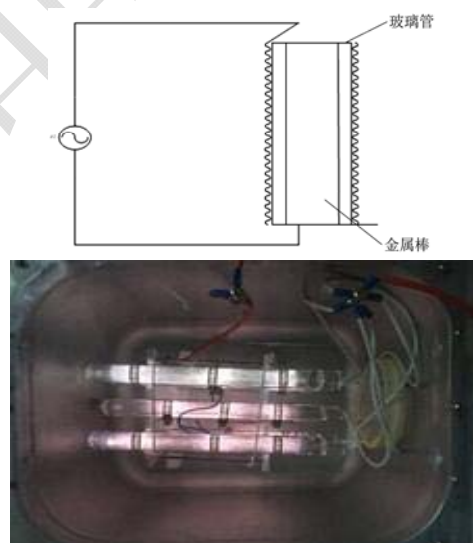


图1 自制低温等离子装置

Fig.1 Self-made cryogenic plasma device

电子天平: BS 200S-WEI 型, Sartorius 公司; 臭氧发生器: TK-DJ 型, 南京泰康环保科技有限公司; 紫外可见分光光度计: UV-1800, 日本岛津公司。

自制低温等离子设备: 采用体介质阻挡放电 (DBD) 模式。该装置包含五个两排阵列式的圆柱形铜电极 (可以根据需要调节安装电极数量), 连接到高压交流电源。铜电极外层覆盖不锈钢网介质, 当进行放电时, 不锈钢网之间产生均匀的细丝状放电, 采用方形水槽状的绝缘体外壳并在装置两端通气, 一端连

接气泵发动机，一端连接气体分散器。电源为高频高压交流电源，输出电压 20 kV~30 kV 连续可调，频率 5~20 kHz 连续可调。

表 1 臭氧发生器与低温等离子体不同时间的 O₃ 含量

Table 1 O₃ content of ozone generator and low temperature

plasma at different time		
时间/min	臭氧装置 O ₃ 含量/(mg/mL)	低温等离子体 O ₃ 含量/(mg/mL)
10	2.35±0.015	1.95±0.011
20	2.36±0.015	2.10±0.015
30	2.38±0.015	2.21±0.015
40	2.37±0.010	2.20±0.025
50	2.39±0.011	2.19±0.025
60	2.39±0.011	2.20±0.010

由表 1 可知臭氧发生器的功率保持在 24 °C 水中臭氧浓度为 2.35~2.39 mg/mL，低温等离子体设备的功率保持在 24 °C 下水中臭氧浓度为 1.95~2.21 mg/mL。

1.3 实验方法

1.3.1 COD_{cr} 值测定

采用 GB 11914-89(化学需氧量的测定-COD 标准测定法)^[14]检测：称取一定量的单糖溶于 1 L 超纯水中，充分摇匀置于玻璃瓶中。取 20 mL 置于带有 24 号标准磨口的 250 mL 锥形瓶中加入 10 mL 0.25 mol/L 的重铬酸钾标准溶液和几颗防爆沸玻璃珠，摇匀。将锥形瓶接到长度为 300~500 mm 的回流冷凝管下端，接通冷凝水。从冷凝管上端缓慢加入 30 mL 硫酸银-硫酸试剂，以防止低沸点有机物的逸出，不断旋动锥形瓶使之混合均匀。自溶液开始沸腾起回流两小时。

冷却后，用 20~30 mL 水自冷凝管上端冲洗冷凝管后，取下锥形瓶，再用水稀释至 140 mL 左右。溶液冷却至室温后，加入 3 滴 1,10-菲绕啉指示剂溶液，用 0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定，溶液的颜色有黄色经蓝绿色变为红褐色即为终点。记下硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗毫升数 V₂。按相同步骤以 20 mL 代替试料进行空白试验，记录下空白滴定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的毫升数 V₁。

以 mg/L 计的水样化学需氧量，计算公式见式(1)：

$$COD_{cr}(mg/L)=C(V_1-V_2)\times 8000/V_0 \quad (1)$$

式中：C-硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度/(mol/L)；V₁-空白试验所消耗的消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积/mL；V₂-试料试验所消耗的消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积/mL；V₀-试料的体积(mL)；8000-1/4 O₂ 的摩尔质量以 mg/L 为单位换算值。

1.3.2 总糖含量测定

采用苯酚硫酸法^[15]：将罐头内所有内容物(包括汁液)打浆过滤，取 5 mL 滤液稀释 2000 倍。取稀释液 1 mL，加入 1 mL 蒸馏水、1 mL 5%苯酚和 5 mL 浓硫酸，摇匀后室温下放置 30 min，在 490 nm 处测定吸光值，重复 3 次取平均值。标准曲线见图 2。

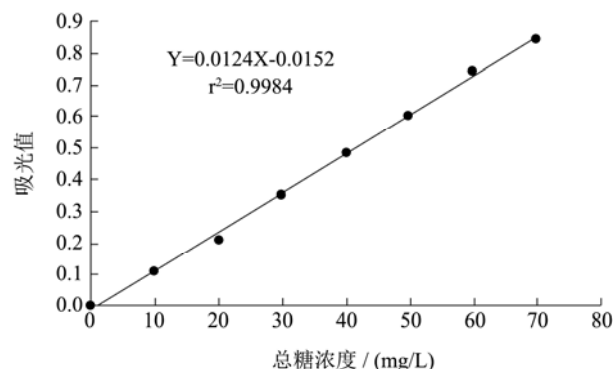


图 2 测定总糖浓度的标准曲线

Fig.2 Standard curve for determining concentration of total sugar

总糖含量的计算公式见式 (2)：

$$X=(C\times D/M)\times 100 \quad (2)$$

式中：X 样品总糖含量/%；C 在标准曲线上查得的糖含量/g；D 稀释倍数；M 样品重量/g。

1.3 数据统计分析

数据结果采用 EXCEL 2016, SPSS 17.0 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 糖类物质与 COD_{cr} 值关系

2.1.1 单糖质量浓度与 COD_{cr} 值关系

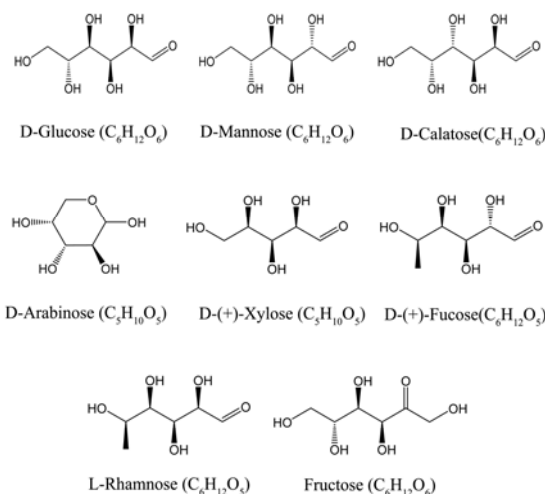


图 3 单糖的化学结构

Fig.3 Chemical structure of monosaccharides

由表 3 可知，8 种单糖的质量浓度与 COD_{cr} 都存

在线性关系且 $0.09 < K < 1.10$, $r^2 \geq 0.9861$, 与吴丹^[2]研究的葡萄糖浓度与 COD_{cr} 成线性关系相符。对各单糖的回归系数进行显著性分析, Glc、Man 和 Gal 3 种单糖的质量浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系数与其他单糖都有显著性差异且 $p=1$; Ara、Fuc 和 Rha 这 3 种单糖的质量浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系数之间无显著性差异, 与其他单糖都有显著性差异且 $p=0.124$; Xyl 和 Fru 这 2 种单糖的质量浓度与 COD_{cr} 线性关系的回

归系数之间无显著性差异, 与其他单糖都有显著性差异且 $p=0.49$ 。

结合图 3 分析可知, 8 种单糖中 Man 和 Gal 是 Glc 的差向异构体, 同一不对称碳原子, 各取代基取向不同^[16]。Ara 构象唯一, 有手性碳, 具有旋光性, Xyl 属于外消旋化合物, 无旋光性^[17,18]。单糖中取代基的取向、旋光性对 COD_{cr} 值都有影响, 同质量浓度的单糖有旋光性的 COD_{cr} 值高。

表 2 单糖质量浓度的 COD_{cr} 值 (mg/L)

Table 2 COD_{cr} value of monosaccharide concentration

种类	10 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	70 mg/L	90 mg/L	100 mg/L
D-Glucose	15.05±1.36 ^{ab}	27.98±2.10 ^{bc}	53.46±2.33 ^{bc}	69.95±4.25 ^b	86.72±5.61 ^{ab}	113.06±4.63 ^a
D-Mannose	17.23±2.03 ^a	32.45±2.25 ^a	60.47±3.35 ^a	77.68±2.26 ^a	89.24±4.02 ^a	108.58±5.45 ^{ab}
D-Galactose	16.69±2.00 ^{ab}	27.38±1.94 ^{bcd}	50.20±2.31 ^{cde}	68.86±3.15 ^b	90.05±3.35 ^a	106.13±3.94 ^{abc}
D-Arabinose	17.36±2.04 ^a	26.48±2.21 ^{cd}	46.38±2.23 ^e	67.89±3.43 ^b	86.44±3.23 ^{ab}	100.56±4.30 ^{cd}
D-(+)-Xylose	15.68±1.20 ^{ab}	25.45±1.36 ^{cd}	47.78±2.33 ^{de}	68.80±3.51 ^b	87.77±3.04 ^{ab}	110.36±3.78 ^{ab}
D-(+)-Fucose	11.24±0.79 ^c	24.43±1.06 ^d	48.89±2.17 ^{de}	57.79±2.00 ^c	75.59±2.46 ^c	97.36±2.35 ^d
L-Rhamnose	14.05±1.22 ^b	26.63±1.08 ^{bcd}	55.26±1.40 ^b	67.82±2.23 ^b	82.00±2.34 ^b	104.39±3.20 ^{bcd}
Fructose	17.36±0.89 ^a	29.80±1.36 ^{ab}	51.39±2.07 ^{bcd}	68.00±2.21 ^b	87.69±3.30 ^{ab}	110.32±3.05 ^{ab}
种类	110 mg/L	130 mg/L	150 mg/L	170 mg/L	190 mg/L	200 mg/L
D-Glucose	128.63±4.04 ^a	140.56±3.28 ^a	160.40±5.35 ^a	178.25±3.41 ^a	195.79±3.35 ^a	208.80±2.37 ^a
D-Mannose	116.78±3.36 ^c	124.43±5.35 ^c	138.86±2.34 ^d	155.54±3.65 ^e	170.68±4.52 ^d	199.93±3.02 ^b
D-Galactose	117.78±3.87 ^c	133.05±2.15 ^b	147.25±3.42 ^{bc}	154.53±4.62 ^e	173.36±3.66 ^d	190.37±2.26 ^d
D-Arabinose	121.41±3.36 ^{bc}	135.50±2.61 ^{ab}	147.42±2.30 ^{bc}	160.06±4.33 ^{de}	187.23±4.02 ^b	201.26±3.35 ^b
D-(+)-Xylose	127.90±3.26 ^a	141.38±3.10 ^a	158.92±2.52 ^a	165.67±3.83 ^{cd}	185.59±2.05 ^{bc}	207.67±1.69 ^a
D-(+)-Fucose	116.28±2.55 ^c	130.40±3.07 ^b	152.34±2.66 ^b	164.37±3.28 ^{cd}	180.38±3.06 ^c	194.69±2.21 ^{cd}
L-Rhamnose	121.37±2.41 ^{bc}	135.32±2.37 ^{ab}	144.28±2.91 ^{cd}	168.34±3.25 ^{bc}	179.65±3.70 ^c	196.84±2.39 ^{bc}
Fructose	124.25±2.12 ^{ab}	139.92±2.52 ^a	158.89±3.11 ^a	172.36±2.62 ^{ab}	193.29±3.54 ^a	206.58±3.24 ^a

注: 测定数据表示为平均值±标准差, 同一列数据后, 相同小写字母表示差异不显著, 不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$), 下表同。

表 3 单糖质量浓度与 COD_{cr} 的线性关系及回归系数

Table 3 Linear relationship and regression coefficient between monosaccharide concentration and COD_{cr}

种类	线性关系	斜率/K	r ²
D-Glucose (Glc)	y=1.0481x+1.2389	1.0481±0.0116 ^a	0.9937
D-Mannose (Man)	y=0.906x+8.7761	0.9060±0.0125 ^e	0.9861
D-Galactose (Gal)	y=0.9263x+5.4981	0.9263±0.0112 ^d	0.9903
D-Arabinose (Ara)	y=0.9848x+1.3644	0.9848±0.0121 ^c	0.9931
D-(+)-Xylose (Xyl)	y=1.0191x+1.3997	1.0191±0.0079 ^b	0.9886
D-(+)-Fucose (Fuc)	y=0.9858x-2.1326	0.9858±0.0121 ^c	0.9919
L-Rhamnose (Rha)	y=0.9694x+2.75	0.9694±0.0131 ^c	0.9920
Fructose (Fru)	y=1.0258x+2.0206	1.0258±0.0127 ^b	0.9946

2.1.2 单糖摩尔浓度与 COD_{cr} 值关系

由表 4 可知, 8 种单糖的摩尔浓度与 COD_{cr} 都有线性关系且 $0.10 < K < 0.20$, $r^2 \geq 0.9861$, 对各单糖的回归系数进行显著性分析, Fuc 与 Rha、Man 2 种单糖摩

尔浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系数无显著性差异, 其余 7 种单糖摩尔浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系数之间都有显著性差异; 其中 Glc、Gal、Ara、Xyl 和 Fru 这 5 种单糖摩尔浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系

数与其他单糖都有显著性差异且 $p=1$; Man 与其他单糖摩尔浓度与 COD_{Cr} 线性关系的回归系数的显著性差异 $p=0.394$; Rha 与其他单糖摩尔浓度与 COD_{Cr} 线性关系的回归系数的显著性差异 $p=0.122$ 。

表 4 单糖摩尔浓度与 COD_{Cr} 的线性关系及回归系数

Table 4 Linear relationship and regression coefficient between molar concentration of monosaccharide and COD_{Cr}

种类	线性关系	斜率/K	r^2
D-Glucose	$y=0.1888x+1.2387$	0.1888 ± 0.0021^a	0.9937
D-Mannose	$y=0.1632x+8.7760$	0.1632 ± 0.0023^d	0.9861
D-Galactose	$y=0.1669x+5.4979$	0.1669 ± 0.0020^c	0.9903
D-Arabinose	$y=0.1479x+1.3642$	0.1479 ± 0.0018^g	0.9931
D-(+)-Xylose	$y=0.153x+1.3995$	0.153 ± 0.0012^f	0.9886
D-(+)-Fucose	$y=0.1618x-2.1327$	0.1618 ± 0.0020^{de}	0.9919
L-Rhamnose	$y=0.1591x+2.7498$	0.1591 ± 0.0022^e	0.9920
Fructose	$y=0.1848x+2.0205$	0.1848 ± 0.0023^b	0.9946

单糖可分为五碳糖与六碳糖^[19]。结合图 3 可知,在这 8 种单糖中, Ara 和 Xyl 属于五碳糖, Glc、Man、Gal 和 Fru 属于六碳糖。Fuc 和 Rha 属于脱氧六碳糖。除 Fru 属于酮糖外^[20], 其余 7 种单糖属于醛糖。单糖中酮基与醛基及含碳、氢氧数对 COD_{Cr} 值都有影响, 同摩尔浓度的单糖, 含碳、氢含氧数越多, COD_{Cr} 值越高。结合图 3 分析可知 8 种单糖组分最简式为 CH_2O 及 $CH_2O_{5/6}$, 通过同摩尔浓度 COD_{Cr} 值对比得出 C、H、O 原子个数与 COD_{Cr} 关系为: $1 \text{ mmol } (CH_2O) \text{ } COD_{Cr}$

值为 $2.49\pm0.25 \text{ mg/L}$ 。

2.1.3 其他糖质量浓度与 COD_{Cr} 值关系

由表 6 可知, 4 种糖的质量浓度与 COD_{Cr} 都有线性关系且 $1.20 < K < 1.50$, $r^2 \geq 0.9514$ 。对各糖的回归系数进行显著性分析, Sucrose、Lactose、D-Galacturonic acid 和 D-Glucuronic acid 的质量浓度与 COD_{Cr} 线性关系的回归系数之间都有显著性差异且 $p=1$; 结合图 4 可知, 分子式同为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 的 Sucrose 和 Lactose 线性关系的斜率 K 值接近, 分子式同为 $C_6H_{10}O_7$ 的 D-Galacturonic acid 和 D-Glucuronic acid 线性关系的斜率 K 值接近。在糖中, C、H、O 原子的个数对 COD_{Cr} 有影响, 分子式相同糖的 COD_{Cr} 线性关系的回归系数接近。

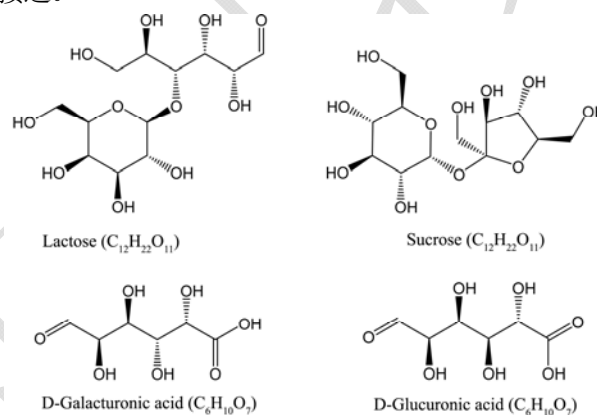


图 4 糖的化学结构

Fig.4 Chemical structure of Sugar

表 5 糖质量浓度的 COD_{Cr} 值 (mg/L)

Table 5 COD_{Cr} value of Sugar concentration

种类	10 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	70 mg/L	90 mg/L	100 mg/L
Sucrose	18.90 ± 4.34	32.12 ± 3.65	60.25 ± 2.42	85.38 ± 3.00	114.67 ± 1.82	148.53 ± 3.26
Lactose	16.41 ± 2.83	34.44 ± 2.32	64.33 ± 1.55	90.89 ± 3.48	125.27 ± 1.62	153.99 ± 3.00
D-Galacturonic acid	14.56 ± 2.61	30.29 ± 2.52	47.72 ± 3.05	83.36 ± 3.15	136.63 ± 2.02	173.46 ± 2.34
D-Glucuronic acid	15.42 ± 3.42	35.06 ± 2.17	55.46 ± 2.04	86.92 ± 4.36	132.66 ± 2.53	187.29 ± 3.30
种类	110 mg/L	130 mg/L	150 mg/L	170 mg/L	200 mg/L	
Sucrose	160.02 ± 3.63	179.94 ± 2.90	200.66 ± 2.54	223.74 ± 1.70	236.65 ± 3.05	
Lactose	165.56 ± 3.42	182.28 ± 1.65	187.59 ± 2.38	205.46 ± 2.44	230.07 ± 4.07	
D-Galacturonic acid	189.41 ± 3.24	196.70 ± 1.89	214.78 ± 2.05	241.12 ± 2.51	262.14 ± 1.76	
D-Glucuronic acid	190.75 ± 2.65	200.41 ± 1.94	210.33 ± 3.22	234.03 ± 2.53	260.51 ± 2.56	

表 6 糖质量浓度与 COD_{Cr} 的线性关系及回归系数

Table 6 Linear relationship and regression coefficient between Sugar concentration and COD_{Cr}

种类	线性关系	斜率/K	r^2
Sucrose	$y=1.2808x+3.2617$	1.2808 ± 0.0010^c	0.9806
Lactose	$y=1.2150x+8.9744$	1.2150 ± 0.0087^d	0.9671
D-Galacturonic acid	$y=1.4442x-1.0727$	1.4442 ± 0.0016^a	0.9614
D-Glucuronic acid	$y=1.4107x+3.5838$	1.4107 ± 0.0065^b	0.9514

果品加工废水中主要含有大量的果胶与糖类物质, 主要包括 Glc、Man、Gal、Ara、Xyl、Fuc、Rha 和 Fru 这 8 种常见的单糖。废水中的 COD_{cr} 值与 8 种糖的质量浓度、摩尔浓度都有较好的线性关系; 由表 2、3、4 中可知, 单糖结构与 COD_{cr} 值之间存在相关关系, 同质量浓度的单糖有旋光性的 COD_{cr} 值高; 同摩尔浓度的单糖, 含碳、氢含氧数越多, COD_{cr} 值越高, 且满足 1 mmol(CH₂O)COD_{cr} 值为 2.49±0.25 mg/L。

单糖中取代基的取向、旋光性对 COD_{cr} 值都有影响, 同质量浓度的单糖有旋光性的 COD_{cr} 值高; 单糖中酮基与醛基及含碳、氢氧数对 COD_{cr} 值都有影响, 同摩尔浓度的单糖, 含碳、氢含氧数越多, COD_{cr} 值越高; C、H、O 原子个数与 COD_{cr} 关系为: 1 mmol (CH₂O) COD_{cr} 值为 2.49±0.25 mg/L。常见的 4 种糖 Sucrose、Lactose、D-Galacturonic acid 和 D-Glucuronic acid 的质量浓度与 COD_{cr} 线性关系的回归系数之间都有显著性差异且 $p=1$; C、H、O 原子的个数对 COD_{cr} 有影响, 分子式相同的糖的 COD_{cr} 线性关系的回归系数接近。

2.2 糖类物质经低温等离子体处理后的糖含量与 COD_{cr} 值

2.2.1 Glc、Man、Gal、Fru 经低温等离子体不同处理时间后的糖含量与 COD_{cr} 值

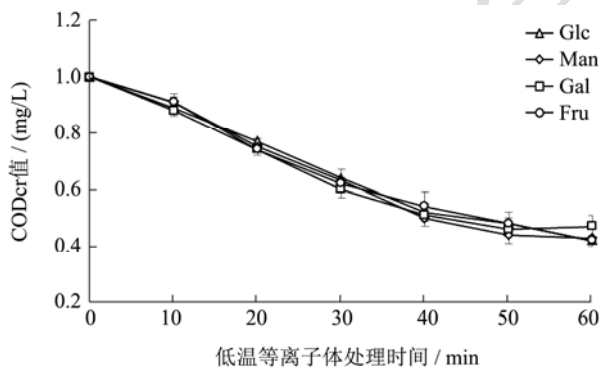


图 5 Glc、Man、Gal、Fru 经低温等离子体不同处理时间后的 COD_{cr} 值

Fig.5 COD_{cr} value of Glc、Man、Gal and Fru after different treatment time by low temperature plasma

四种单糖在处理前 40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势较大, 40 min 后趋于平缓。经过低温等离子体 60 min 处理后, 四种单糖的 COD_{cr} 值下降到初始溶液 COD_{cr} 值的 42%~47%。其中 Glc 在处理 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 13%; Man 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 16%; Gal 在处理 10~20 min 和 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 16%; Fru 在处理 10~20

min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 17%。

Glc、Man、Gal 和 Fru 四种单糖溶液经低温等离子体不同时间处理后的含糖量总体都呈下降趋势。如图 6 所示。

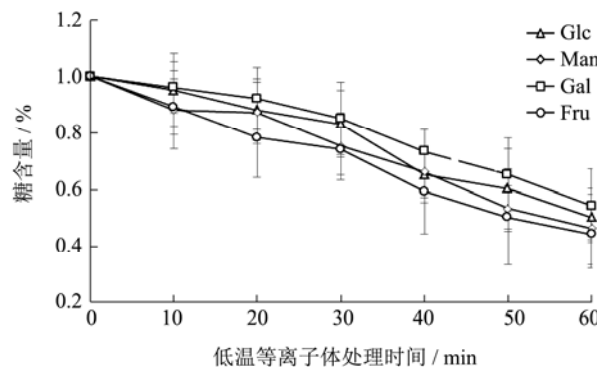


图 6 Glc、Man、Gal、Fru 经低温等离子体不同处理时间后的糖含量

Fig.6 Sugar content of Glc、Man、Gal and Fru after different treatment time by low temperature plasma

四种单糖溶液处理 60 min 后的糖含量下降到初始未处理溶液糖含量的 44%~54%。其中 Gal 处理 10 min 与 20 min 时糖含量降低比例近似, 相差 1%; Glc 和 Man 处理 10 min 时糖含量降低比例近似, 为 5%和 4%; Gal 和 Fru 处理 10 min 时糖含量降低比例近似, 为 12%和 11%, 在处理 30 min 时糖含量降低比例近似, 相差 1%; 其中 Glc、Man 和 Fru 在处理 30~40 min 内糖含量降低率最大, 为 18%、12%和 15%; Gal 在处理 20~30 min 内糖含量降低率最大, 为 12%。

2.2.2 Ara、Xyl、Rha 与 Fuc 经低温等离子体不同处理时间后的含糖量与 COD_{cr} 值

Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经低温等离子体不同处理时间后的 COD_{cr} 值呈下降趋势且各单糖之间差别不大。如图 7 所示。

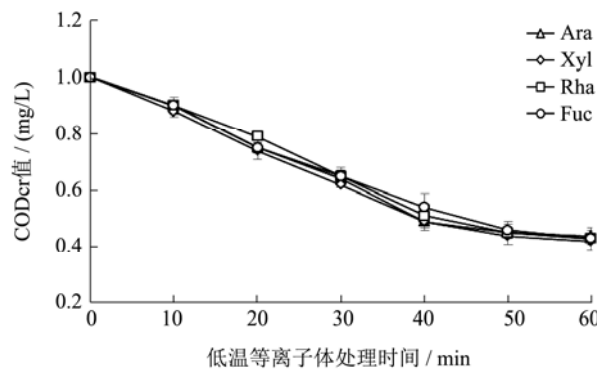


图 7 Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经低温等离子体不同处理时间后 COD_{cr} 值

Fig.7 COD_{cr} value of Xyl、Ara、Rha and Fuc after different treatment time by low temperature plasma

四种单糖在处理 10~40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势

较大,在40 min后趋于平缓。经过低温等离子体60 min处理后,四种单糖的COD_{cr}值下降到初始溶液COD_{cr}值的43%~49%。其中Ara在处理10~20 min内COD_{cr}降低率最大,为15%;Xyl在处理20~30 min内COD_{cr}降低率最大,为16%;Rha在处理10~20 min和10~20 min内COD_{cr}降低率最大,为13%;Fuc在处理20~30 min内COD_{cr}降低率最大,为17%。

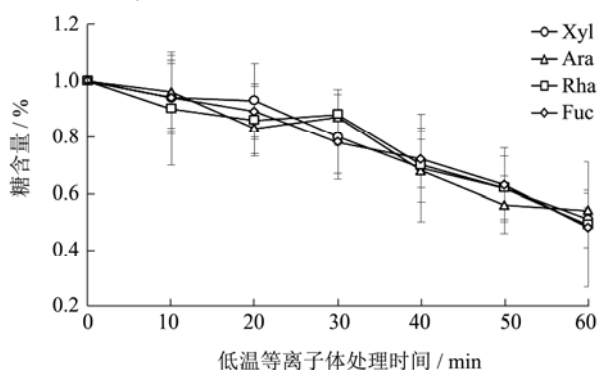


图8 Xyl、Ara、Rha和Fuc经低温等离子体不同处理时间后糖含量

Fig.8 Sugar content of Xyl, Ara, Rha and Fuc after different treatment time by low temperature plasma

Xyl、Ara、Rha与Fuc四种单糖溶液经低温等离子体不同时间处理后的含糖量都呈下降趋势。如图8所示。

四种单糖溶液处理60 min后的含糖量下降到初始未处理溶液含糖量的48%~54%。其中Xyl处理10 min与20 min时糖含量降低比例近似,相差1%;Xyl和Fuc处理10 min时糖含量降低比例相同,为6%;Ara和Rha处理30 min时糖含量降低比例相近,为13%和12%;Xyl和Ara处理40 min时糖含量降低比例相近,为31%和32%;Xyl和Rha处理50 min时糖含量降低比例相同,为38%;其中Xyl在处理20~30 min内糖含量降低率最大,为13%;Ara在处理10~20 min内糖含量降低率最大,为13%;Rha在处理30~40 min内糖含量降低率最大,为18%;Fuc在处理50~60 min内糖含量降低率最大,为15%。

2.2.3 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose与Sucrose经低温等离子体不同处理时间后的含糖量和COD_{cr}值

D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose和Sucrose四种糖经低温等离子体不同处理时间后的COD_{cr}值呈下降趋势且各单糖之间差别不大。如图9所示。

四种糖在处理10~40 min时COD_{cr}值下降趋势较大,在40 min后趋于平缓。经过低温等离子体60 min处理后,四种糖的COD_{cr}值下降到初始溶液COD_{cr}值

的42%~44%。其中D-Galacturonic acid在处理10~20 min内COD_{cr}降低率最大,为15%;D-Glucuronic acid在处理10~20 min内COD_{cr}降低率最大,为14%;Lactose在处理20~30 min和30~40 min内COD_{cr}降低率最大,为14%;Sucrose在处理10~20 min内COD_{cr}降低率最大,为15%。

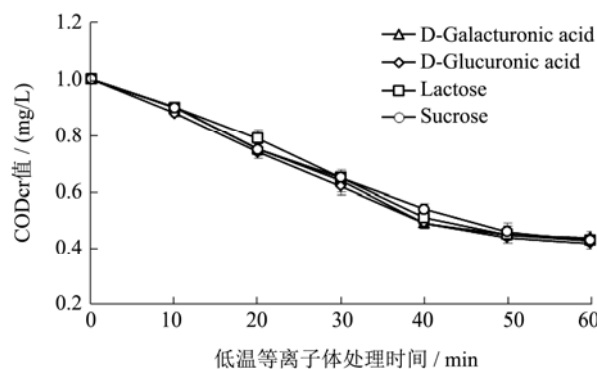


图9 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose与Sucrose经低温等离子体不同处理时间后的COD_{cr}值

Fig.9 COD_{cr} value of D-Galacturonic acid, D-Glucuronic acid, Lactose and Sucrose after different treatment time by low temperature plasma

D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose与Sucrose四种糖溶液经低温等离子体不同时间处理后的含糖量都呈下降趋势。如图10所示。

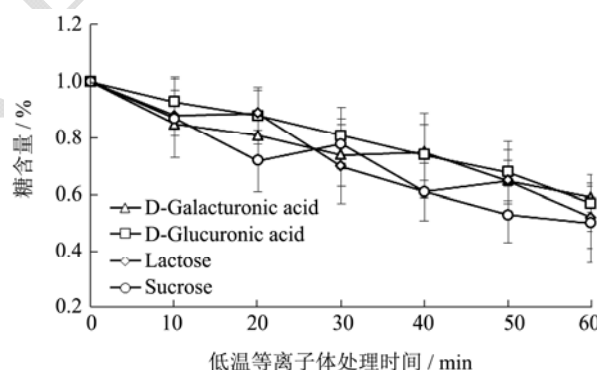


图10 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose与Sucrose经低温等离子体不同处理时间后的含糖量

Fig.10 Sugar content of D-Galacturonic acid, D-Glucuronic acid, Lactose and Sucrose after different treatment time by low temperature plasma

四种糖经处理60 min后的含糖量下降到初始未处理溶液含糖量的50%~59%。其中D-Galacturonic acid处理30 min与40 min时糖含量降低比例近似,相差1%;Lactose处理10 min时糖含量降低比例为12%而处理10~20 min内糖含量降低比例为-1%;Sucrose处理20 min时糖含量降低比例为28%而处理20~30 min时糖含量降低比例为-6%;Lactose与Sucrose处理10 min时糖含量降低比例相近,为12%和13%;

D-Glucuronic acid 和 Lactose 处理 20 min 时糖含量降低比例相近, 相差 1%; D-Galacturonic acid 和 D-Glucuronic acid 处理 40 min 时糖含量降低比例相近, 相差 1%; Lactose 与 Sucrose 处理 40 min 时糖含量降低比例相同, 为 39%; D-Galacturonic acid 和 Lactose 处理 50 min 时糖含量降低比例相同, 为 35%; 其中 D-Galacturonic acid 在处理 10 min 时糖含量降低率最大, 为 15%; D-Glucuronic acid 在处理 50~60 min 内糖含量降低率最大, 为 11%; Lactose 在处理 20~30 min 内糖含量降低率最大, 为 12%; Sucrose 在处理 10~20 min 内糖含量降低率最大, 为 15%。

12 种糖类物质经低温等离子体在处理 10~40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势较大, 在 40 min 后趋于平缓且最终 COD_{cr} 值下降到初始溶液 COD_{cr} 值的 42%~49%。12 种糖类物质处理 60 min 后的糖含量下降到初始未处理溶液糖含量的 44%~59%, 糖含量整体呈下降趋势。

2.3 糖类物质经臭氧发生器处理后的糖含量与 COD_{cr} 值

2.3.1 Glc、Man、Gal 和 Fru 经臭氧发生器处理后的糖含量与 COD_{cr} 值

Glc、Man、Gal 和 Fru 经臭氧发生器不同处理时间后的 COD_{cr} 值呈下降趋势且各单糖之间差别不大。如图 11 所示。

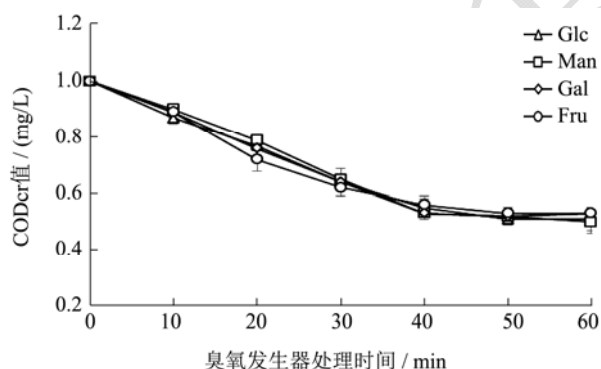


图 11 Glc、Man、Gal、Fru 经臭氧发生器不同处理时间后的 COD_{cr} 值

Fig.11 COD_{cr} value of Glc, Man, Gal and Fru after different treatment time by ozone generator

四种单糖在处理 10~40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势较大, 在 40 min 后趋于平缓。经过臭氧发生器 60 min 处理后, 四种单糖的 COD_{cr} 值下降到初始溶液 COD_{cr} 值的 50%~53%。其中 Glc 在处理 0~10 min 和 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 13%; Man 在处理 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 14%; Gal 在处理 10~20

min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 13%; Fru 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大, 为 17%。

Glc、Man、Gal 和 Fru 四种单糖溶液经臭氧发生器不同时间处理后的含糖量都呈下降趋势, 如图 12 所示。

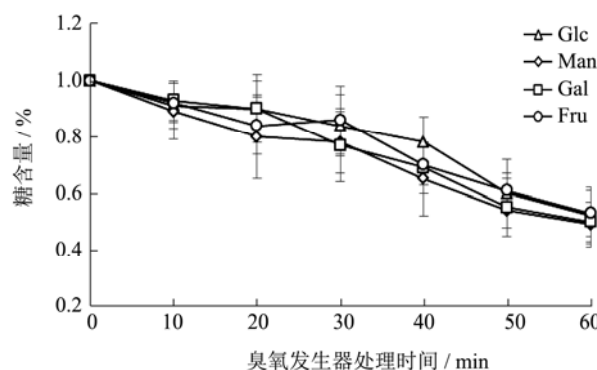


图 12 Glc、Man、Gal、Fru 经臭氧发生器不同处理时间后的糖含量

Fig.12 Sugar content of Glc, Man, Gal and Fru after different treatment time by ozone generator

四种单糖溶液经处理 60 min 后的糖含量下降到初始未处理溶液糖含量的 49%~53%。其中 Glc 处理 10、20 min 时糖含量降低比例近似, 相差 1%; Man 处理 20、30 min 时糖含量降低比例近似, 相差 2%; Glc 和 Fru 处理 10 min 时糖含量降低比例近似, 为 9% 和 8%; Gal 和 Fru 处理 10 min 时糖含量降低比例近似, 为 7% 和 8%; 其中 Glc 和 Gal 在处理 40~50 min 内糖含量降低率最大, 为 12% 和 14%; Man 和 Fru 在处理 30~40 min 内糖含量降低率最大, 为 13% 和 16%。

2.3.2 Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经臭氧发生器处理后的糖含量与 COD_{cr} 值

Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经臭氧发生器不同处理时间后的 COD_{cr} 值呈下降趋势且各单糖之间差别不大。如图 13 所示。

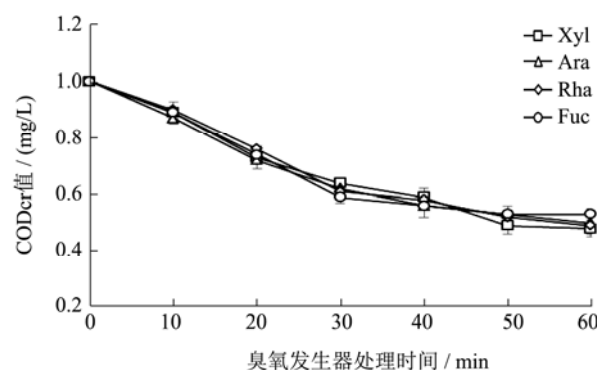


图 13 Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经臭氧发生器不同处理时间后 COD_{cr} 值

Fig.13 COD_{cr} value of Xyl, Ara, Rha and Fuc after different treatment time by ozone generator

四种单糖在处理 10~40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势较大,在 40 min 后趋于平缓。经过低温等离子体 60 min 处理后,四种单糖的 COD_{cr} 值下降到初始溶液 COD_{cr} 值的 48%~53%。其中 Ara 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 15%; Xyl 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 16%; Rha 在处理 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 15%; Fuc 在处理 10~20 min 和 20~30 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 15%。

Xyl、Ara、Rha 与 Fuc 四种单糖溶液经臭氧发生装置不同时间处理后的含糖量都呈下降趋势。如图 14 所示。

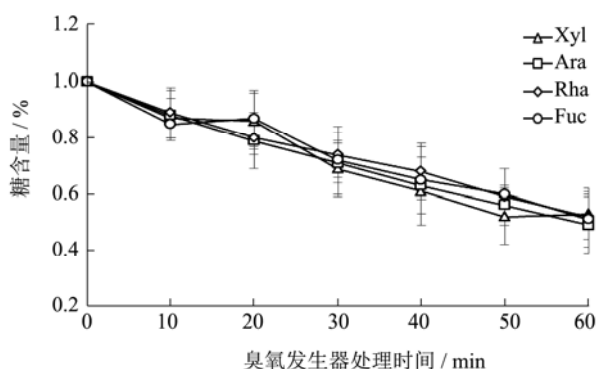


图 14 Xyl、Ara、Rha 和 Fuc 经臭氧发生器不同处理时间后的含糖量

Fig.14 Sugar content of Xyl, Ara, Rha and Fuc after different treatment time by Ozone Generator

四种单糖经处理 60 min 后的含糖量下降到初始未处理溶液含糖量的 49%~53%。其中 Xyl 处理 10 min 与 20 min 时含糖量降低比例近似,相差 1%,处理 50 min、60 min 时含糖量降低比例近似,相差 1%; Xyl 和 Ara 处理 10 min 时含糖量降低比例近似,为 13%和 12%; Ara 和 Rha 处理 10 min 时含糖量降低比例近似,为 12%和 11%; Ara 和 Fuc 处理 30 min 时含糖量降低比例近似,相差 1%; 其中 Xyl 在处理 20-30 min 内含糖量降低率最大,为 17%; Ara 和 Rha 在处理 0~10 min 内含糖量降低率最大,为 12%和 11%; Fuc 在处理 0~10 min 和 20~30 min 内含糖量降低率最大,为 15%。

2.3.3 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose 与 Sucrose 经臭氧发生器处理后的含糖量与 COD_{cr} 值

D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose 和 Sucrose 四种糖经低温等离子体不同处理时间后的 COD_{cr} 值呈下降趋势且各单糖之间差别不大。如图 15 所示。

四种单糖在处理 10~40 min 时 COD_{cr} 值下降趋势较大,在 40 min 后趋于平缓。经过低温等离子体 60 min 处理后,四种糖的 COD_{cr} 值下降到初始溶液 COD_{cr} 值

的 45%~50%。其中 D-Galacturonic acid 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 15%; D-Glucuronic acid 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 18%; Lactose 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 18%; Sucrose 在处理 10~20 min 内 COD_{cr} 降低率最大,为 15%。

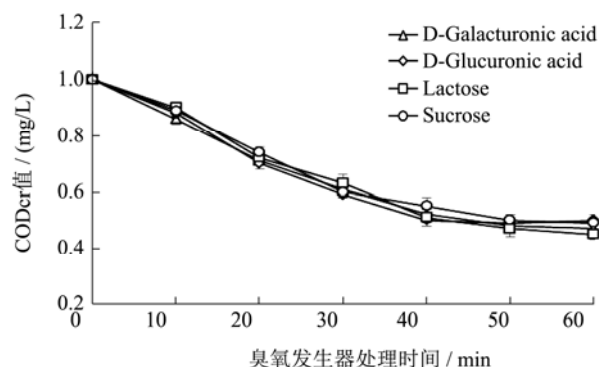


图 15 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose 与 Sucrose 经臭氧发生器不同处理时间后的 COD_{cr} 值

Fig.15 COD_{cr} value of D-Galacturonic acid, D-Glucuronic acid, Lactose and sucrose after different treatment time by ozone generator

D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose 与 Sucrose 四种糖溶液经臭氧发生装置不同时间处理后的含糖量都呈下降趋势。如图 16 所示。

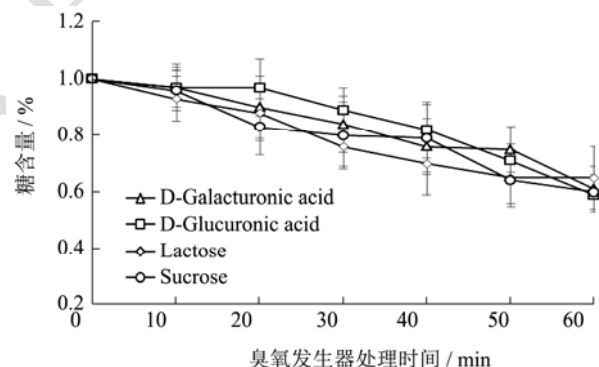


图 16 D-Galacturonic acid、D-Glucuronic acid、Lactose 与 Sucrose 经臭氧发生器不同处理时间后的含糖量

Fig.16 Sugar content of D-Galacturonic acid, D-Glucuronic acid, Lactose and sucrose after different treatment time by ozone generator

四种糖经处理 60 min 后的含糖量下降到初始未处理溶液含糖量的 59%~65%。其中 D-Galacturonic acid 处理 40 min 与 50 min 时含糖量降低比例近似,相差 1%; D-Glucuronic acid 处理 10~20 min 时含糖量降低比例为 0; Lactose 处理 50~60 min 时含糖量降低比例为 0; Sucrose 处理 30 min 与 40 min 时含糖量降低比例近似,相差 1%; 其中 D-Galacturonic acid 和 D-Glucuronic acid 在处理 50~60 min 内含糖量降低率

最大,为14%和12%;Lactose在处理20~30 min内糖含量降低率最大,为12%;Sucrose在处理40~50 min内糖含量降低率最大,为15%。

12种糖类物质经臭氧发生器在处理10~40 min时COD_{cr}值下降趋势较大,在40 min后趋于平缓且最终COD_{cr}值下降到初始溶液COD_{cr}值的45%~53%。12种糖类物质处理60 min后的糖含量下降到初始未处理溶液糖含量的49%~65%,糖含量整体呈下降趋势。

3 结论

3.1 糖类物质COD_{cr}值与其质量浓度、摩尔浓度都有较好的线性关系,单糖中取代基的取向、旋光性对COD_{cr}值都有影响,同质量浓度的单糖有旋光性的COD_{cr}值高;单糖中酮基与醛基及含碳、氢氧数对COD_{cr}值都有影响,同摩尔浓度的单糖,含碳、氢含氧数越多,COD_{cr}值越高;分子式相同的糖的COD_{cr}线性关系的回归系数接近;C、H、O原子个数与COD_{cr}关系为:1 mmol (CH₂O) COD_{cr}值为2.49±0.25 mg/L。

3.2 12种糖类物质经低温等离子体和臭氧发生器处理后糖含量和COD_{cr}值都呈下降趋势,其中处理10~40 min时COD_{cr}值下降趋势较大,在40 min后趋于平缓。12种糖类物质经低温等离子体处理后糖含量和COD_{cr}值降解率都高于臭氧发生器。

3.3 糖类物质是造成果品加工废水COD_{cr}值高的主要原因之一,低温等离子体对糖溶液的作用效果优于臭氧发生器,说明低温等离子体具有的臭氧氧化作用对果品加工废水具有降解COD_{cr}、改善水质的作用,同时其兼具的高能电子辐射和光化学催化氧化对果品加工废水也有作用。

参考文献

[1] Jorge Rodríguez-Chueca, Carlos Amor, José R, et al. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-fenton and coagulation-flocculation [J]. *Chemosphere*, 2016, 145(1): 351-359

[2] 吴丹.柑橘罐头生产工艺排放水资源化利用研究[D].杭州:浙江大学,2014
WU Dan. Study on water resources utilization of canned citrus production process discharge [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014

[3] Hala El-Kamah, Ahmed Tawfik, Mohamed Mahmoud, et al. Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic system [J]. *Desalination*, 2010, 253(1): 158-163

[4] 王思巧.食品工业废水处理技术概述[J].科技经济导刊,

2016,9:141-142

WANG Si-qiao. Overview of wastewater treatment technology in food industry [J]. *Science and Technology Economic Guide*, 2016, 9: 141-142

[5] 王晨.柑橘罐头加工废水处理研究[D].杭州:浙江工业大学,2006

WANG Chen. Study on the treatment of wastewater from citrus canning processing [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2006

[6] Araceli Gonzalez del Campo, Jose F. Perez, Pablo Cañizares, et al. Justo Lobato. Study of a photosynthetic MFC for energy recovery from synthetic industrial fruit juice wastewater [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(36): 21828-21836

[7] 郑艳芬,王仲旭,姚宝军,等.水果罐头加工废水治理工程改造[J].水处理技术,2012,38(12):133-136

ZHENG Yan-fen, WANG Zhong-xu, YAO Bao-jun, et al. Reconstruction of wastewater treatment project for canned fruit processing [J]. *Water Treatment Technology*, 2012, 38 (12): 133-136

[8] 陈兵兵.厌氧生物法和改进醇提取法处理柑橘罐头生产废水的研究[D].长沙:湖南大学,2014

CHEN Bing-bing. Study on the treatment of Citrus canning wastewater by anaerobic biological method and improved alcohol extraction method [D]. Changsha: Hunan University, 2014

[9] Borja R, Banks C J. Kinetics of an anaerobic fluidized bed system used for the purification of fruit processing waste-water [J]. *Chemical Engineering Journal & the Biochemical Engineering Journal*, 1994, 54(2): B25-B32

[10] Ismail M A. Physico-chemical treatment of citrus packinghouses wastewater: chemical coagulation [J]. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*, 1978, 91:142-144

[11] 蔡涛,宋碧玉.生物接触氧化法处理柑橘罐头废水的动力学研究[J].工业用水与废水,2006,6:16-19

CAI Tao, SONG Bi-yu. Kinetics Study on the treatment of canned citrus wastewater by biological contact oxidation [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2006, 6: 16-19.

[12] 张仁熙,侯健,侯惠奇.等离子体技术在环境保护中的应用(上)[J].上海化工,2000,20:4-5

ZHANG Ren-xi, HOU Jian, HOU Hui-qi. Application of plasma technology in environmental protection (I) [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2000, 20: 4-5

(下转第163页)