

辣木籽去除水中余氯研究

严 铭¹, 张饮江^{1,2}, 朱昱丞¹, 韩 宇¹, 周曼舒¹

(1.上海海洋大学生态与环境学院 201306; 2.水域环境生态上海高校工程研究中心 201306)

摘要:研究辣木籽(*Moringa seed*)去除水中余氯效果,为水净化处理实际应用提供科技支撑。用超纯水溶解含氯消毒片(有效氯含量为 800~900 mg/片)制备含氯水,总余氯起始浓度分别为 1、2、4 mg/L,其中游离余氯为 0.94、1.94、3.91 mg/L,化合余氯为 0.06、0.06、0.09 mg/L。每一总余氯浓度设 3 试验组和 1 对照组。其中试验组分别加入 0.16、0.80、4.00 g/L 的辣木籽水提液 50 mL,对照组加入纯水 50 mL。计算反应时间 0.5、2、4、24 h 各水样中游离余氯、总余氯和化合余氯的浓度。结果表明:辣木籽水提液对游离余氯去除效果明显,0.80 g/L 辣木籽水提液对总余氯浓度 4mg/L 的水有良好的净化效果,且游离余氯去除率达 90%;在处理过程中,化合余氯浓度先升高后降低,升高程度与余氯浓度呈正相关性;4.00 g/L 水提液对较低余氯浓度水体的化合余氯去除率达 99%,但处理余氯浓度高的水体时会使化合余氯含量升高。需要进一步研究的问题是在去除过程中化合余氯浓度在一段时间内增高、辣木籽净水活性成分的提取工艺和与其他净水方法协同处理废水技术等。

关键词:辣木籽;余氯;去除;化合余氯

中图分类号:X52,Q949.748.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2019)01-0097-05

水中余氯主要来自于水体加氯消毒产生的剩余氯,目前对水消毒以加氯方式较经济方便。为了抑制残余的病原菌、病毒和其他致病生物的再度繁殖,水体中应有适量的剩余氯,以保证持续的抑菌能力(马红娜,2005)。我国生活饮用水标准(GB5749-2006)中规定水中游离性余氯的浓度在 0.05~0.5 mg/L(王子石,1985)。而经氯消毒的水都会产生一定的有机氯化物,主要是消毒剂在水中形成的次氯酸所产生(商丹红,2004)。这部分有机氯化物对人体健康具有较大危害,水中余氯的去除成为人们关注的重要问题(葛元新,2007)。

辣木(*Moringa oleifera* Lam),又称为洋椿树、鼓槌树,为辣木科、辣木属多年生木本植物,原产地为印度和非洲(罗云霞,2006;彭磊,2015),目前是阿拉伯、东南亚和非洲地区的常见树种(Broin M, 2002),我国广东、广西、海南、云南、海南和台湾等地已实现引种(郑志宏,2016)。一些西亚国家居民与苏丹某些农村地区有采用辣木籽直接处理饮用水的

传统。成熟的辣木种子经粉碎后直接入水,一定时间后,水中悬浮物与泥沙可以被有效去除,得到较为清洁的饮用水(Bichi M H,2013;唐义,2016)。辣木籽对水中浊度、色素、重金属离子等均有着良好的去除效果(帖靖玺,2014;迪卡罗,2015;周曼舒,2017)。作为天然净水剂,辣木籽几乎不对人体产生危害,而辣木籽去除水中余氯研究尚未见报道。本试验通过提取辣木籽中有效成分去除水中余氯的研究,为水净化处理实际应用提供科技支撑。

1 材料与方法

1.1 辣木籽水提液制备

参考 Suleyman(1996)、周曼舒等(2017)的方法。将辣木籽去壳,粉碎磨成粉末;称取 2.000 g 辣木籽粉末倒入烧杯,加 200 mL 超纯水混匀;搅拌 30 min,然后过滤;加纯水定容至 500 mL,得到浓度 4.00 g/L 辣木籽水提液;用纯水按 1:4、1:24 稀释为 0.80、0.16 g/L 的水提液。

1.2 含氯水样制备

将 1 片消毒片(有效氯含量 800~900 mg/片)投入 1 L 超纯水中,待完全溶解后混匀,测得总余氯浓度为 860 mg/L。分别稀释为总余氯 1、2、4 mg/L 水样,其中游离余氯为 0.94、1.94、3.91 mg/L,化合余氯为 0.06、0.06、0.09 mg/L。

1.3 试验设计

每一总余氯浓度设 3 试验组和 1 对照组。其中

收稿日期:2017-12-27 修回日期:2018-12-20
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07101014-004);上海市重点学科建设项目(Y1110, S30701);上海海洋大学研究生科研基金项目。
作者简介:严铭,1993 年生,男,硕士研究生,研究方向为水域环境生态修复。E-mail: 702116679@qq.com
通信作者:张饮江,教授,从事水域环境生态学研究。E-mail: yjzhang@shou.edu.cn

试验组分别加入 0.16、0.80、4.00 mg/L 的辣木籽水提液 50 mL,对照组加入纯水 50 mL。计算反应时间 0.5、2、4、24 h 各水样中游离余氯、总余氯和化合余氯的浓度。其中游离余氯通过 DPD(N,N-二乙基对苯二胺)比色法测定,总余氯浓度利用碘量法测定,总余氯浓度减去游离余氯浓度即为水样中化合

余氯的浓度。

2 结果与分析

2.1 辣木籽水提液对游离余氯的影响

游离余氯初始浓度为 0.94、1.94、3.91 mg/L,浓度随反应时间变化见图 1。

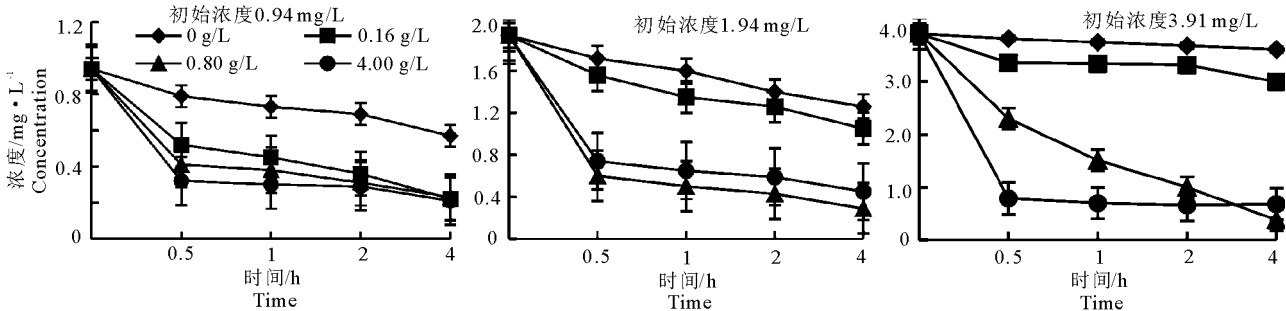


图 1 游离余氯浓度随反应时间的变化

Fig.1 Change in free residual chlorine with time for each treatment

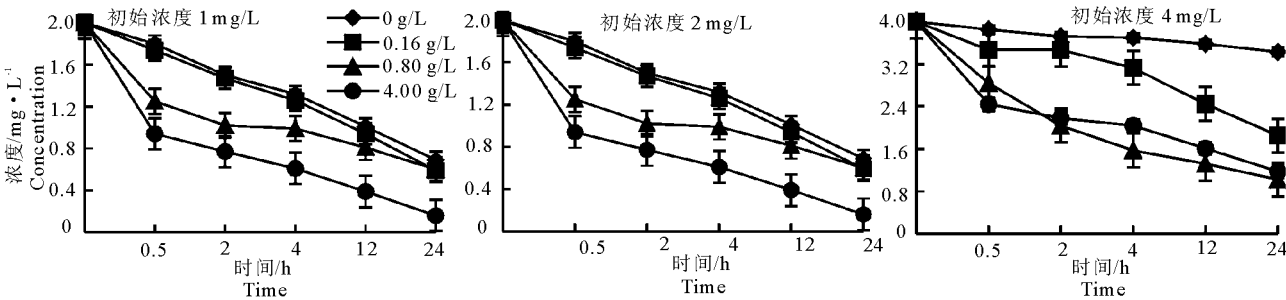


图 2 总余氯浓度随反应时间的变化

Fig.2 Change in total residual chlorine concentration with time for each treatment

不同浓度辣木籽水提液对游离余氯均有去除作用。0.80 g/L 与 4.00 g/L 的辣木籽水提液对游离余氯的去除效果明显优于 0.16 g/L 的辣木籽水提液。反应初期(0.5 h),辣木籽水提液浓度越高,去除游离余氯的效率就越高。试验表明,水体游离余氯浓度较低时,较低浓度的辣木籽水提液也能达到良好的去除效果;水体游离余氯浓度较高时,低浓度辣木籽水提液对游离余氯的去除效果有限,而高浓度辣木籽水提液去除效果则会随着游离余氯初始浓度的升高而进一步提升,最高去除率可达 90%。

2.2 辣木籽水提液对总余氯的影响

总余氯初始浓度为 1、2、4 mg/L,浓度随反应时间变化见图 2。

总余氯初始浓度为 1 mg/L 时,24 h 内辣木籽去除余氯的效果与水提液浓度成正比。在总余氯初始浓度为 2 mg/L 时,0.16g/L 辣木籽水提液组总余氯 24 h 内浓度及变化情况与对照组基本相同,说明该浓度的辣木籽对总余氯基本无去除;0.80 g/L 辣木籽水提液在反应初期(0.5 h)去除总余氯效果良

好;4.00 g/L 辣木籽水提液处理效果最好。在总余氯初始浓度为 4 mg/L 时,0.16 g/L 辣木籽水提液 4 h 内去除总余氯效果不明显;0.80 g/L 和 4.00 g/L 的辣木籽水提液去除总余氯效果相当。

2.3 辣木籽水提液对化合余氯的影响

总余氯初始浓度 1、2、4 mg/L,化合余氯初始浓度为 0.06、0.06、0.09mg/L。化合余氯浓度随反应时间变化见图 3。

在总余氯初始浓度 1 mg/L、化合余氯初始浓度 0.06 mg/L 组,对照水样中化合余氯浓度随着时间缓慢上升;加 0.16 g/L 辣木籽水提液组,前 4 h 内化合余氯浓度有较大幅度的升高;加 0.80 g/L 辣木籽水提液组,前 0.5 h 内化合余氯浓度有一定幅度的升高;而加 4.00 g/L 辣木籽水提液组,前 0.5 h 内化合余氯升高后,2 h 被全部去除。

在总余氯初始浓度 2 mg/L、化合余氯初始浓度 0.06 mg/L 组,对照水样中化合余氯浓度随着时间缓慢上升;加 0.16 g/L 辣木籽水提液组,化合余氯也随着时间上升,幅度略高于对照水样;加 0.80 g/L

辣木籽水提液组,前 0.5 h 化合余氯浓度迅速升高,并在前 4 h 保持高浓度状态;加 4.00 g/L 辣木籽水

提液组,0.5 h 内化合余氯浓度达到最高,随后逐渐降低,24 h 被全部去除。

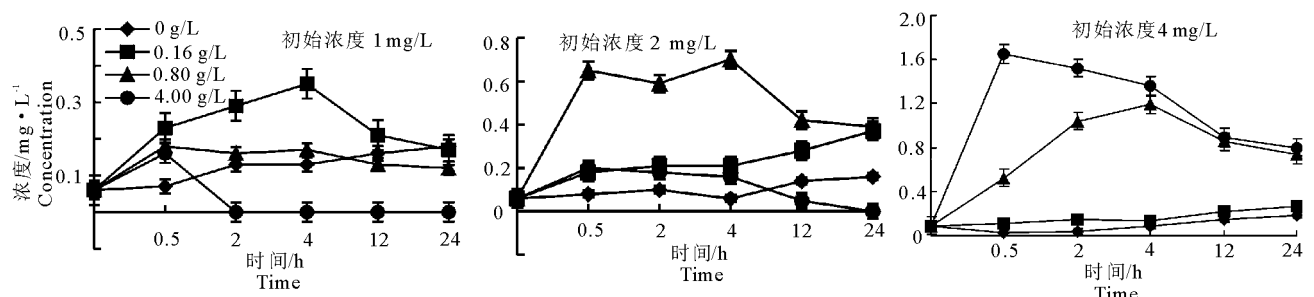


图 3 化合余氯浓度随时间的变化

Fig.3 Change in combined residual chlorine with time for each treatment

在总余氯初始浓度 4 mg/L、化合余氯初始浓度 0.09 mg/L 组,对照水样和加 0.16 g/L 辣木籽水提液组,化合余氯的浓度始终处在一个较低水平;加 0.80 g/L 辣木籽水提液组,前 4 h 化合余氯不断升高,并达到最高值 1.19 mg/L;加有 4.00 g/L 辣木籽水提液组,前 0.5 h 化合余氯浓度迅速升高至 1.65 mg/L,随后降低。

在不同总余氯初始浓度的条件下,不同浓度辣木籽水提液对化合余氯去除效果不尽相同,但都有化合余氯浓度先升高后降低的现象。4.00 g/L 辣木籽水提液在 2 h 内可全部去除总余氯初始浓度 1 mg/L、化合余氯初始浓度 0.06 mg/L 组中的化合余氯。

3 讨论

水中余氯会产生异味,破坏水的品质。氯与水中残余的有机物产生化学作用,生成一系列氯代烃如三氯甲烷、二氯甲烷、溴二氯甲烷、氯二溴甲烷及氯代羧酸等,这些物质会对人体产生一定程度的致癌作用(李宇亮,2010)。长期饮用加氯消毒的自来水,患消化系统和泌尿系统癌症的风险会增大,并和其他癌症的死亡率存在相关性(徐祥宽,1998)。鱼类对水中的余氯更加敏感。余氯对鱼鳃有损伤作用,使鱼鳃组织发生病变,从而影响并阻碍鱼鳃交换水中溶解氧功能;余氯还会通过鱼鳃组织渗入血液中,导致血液运载氧的能力下降(曾江宁,2005),对鱼类呼吸系统造成严重伤害,可导致其因缺氧窒息而死。(江志兵,2009)。

辣木籽絮凝的活性成分为蛋白质类化合物(Kwaambwa H M,2007)。目前,对这种天然净水活性蛋白的作用机理有着不同的解释(马李一,

2013;Okuda T,2001;Preston K,2010)。本试验中化合余氯含量的变化与游离余氯浓度密切相关。当反应开始 0.5 h 内,游离余氯浓度迅速降低,化合余氯浓度则迅速升高,二者变化的时间段基本相同。游离余氯与分子中带有“-NH₂”、“-NH”或“-NH=”等基团的有机胺反应,生成一系列氯化氨的化合物(曹瑞钰,1995),与辣木籽水提液中的氨基酸反应生成化合物,将部分游离余氯转化为化合余氯;此外与有机物反应,生成的三氯甲烷等消毒副产物也会导致化合余氯浓度的升高。

何振坤(2011)研究发现,经活性炭处理的水样游离余氯可从 1.99 mg/L 和 1.79 mg/L 下降至 0.14 mg/L 和 0.09 mg/L;在处理初始余氯浓度为 5.5 mg/L 的水体时,活性炭脱除 90% 余氯所需要的时间最快为 50 min(丁志斌,1997)。但活性炭吸附能力会随使用时间减弱,吸附效果也随之下降,需定期清洗或更换。NaHSO₃ 脱氯剂使用方法和辣木籽水提液基本相同,但氧化还原反应生成的 H₂SO₄ 和 HCL 会与 NaHSO₃ 反应生成 H₂SO₃,导致 SO₂ 气体逸出引入新的有毒气体杂质。张饮江(2012)研究发现辣木籽的净水效率与聚合氯化铝相当,且 10 倍 NaCl 溶液提取的辣木籽对水体浊度去除效果好于水提液,可能是因为盐溶液提高了辣木籽的净水活性。

辣木籽提取液对水中游离余氯的去除率可达到 90% 以上,且易于使用,无需更换、无二次污染,具有较高的应用价值。关于辣木籽去除余氯应加强以下 3 方面的研究:(1)在去除过程中化合余氯浓度在一段时间内增高的问题;(2)目前各种对辣木籽净水活性成分的提取依然属于粗提取,应探索新的吸附剂与改良工艺;(3)辣木籽与其他净水方法如电絮凝技术的协同作用处理废水技术等。

参考文献

- 曹瑞钰,1995.氯消毒机理、危害及脱氯[J].中国给水排水,11(4):36-39.
- 迪卡罗(Helder P. De Carvalho),2015.电絮凝/辣木籽吸附耦合技术在分批系统中处理染料废水的研究[D].长春:吉林大学.
- 丁志斌,江作义,1997.活性炭脱除水中余氯的试验研究[J].工业水处理,17(1):28-30.
- 葛元新,2007.饮用水含氯消毒工艺中副产物的生成及影响因素研究[D].上海:同济大学.
- 何振坤,2011.水处理活性炭去除余氯能力探讨[J].产业与科技论坛,23(10):67.
- 江志兵,廖一波,高爱根,等,2009.余氯对鱼类毒性影响的研究进展[J].海洋学研究,27(4):86-94.
- 李宇亮,刘建,李敏,等,2010.载铁(Fe^{2+})螯合树脂去除饮用水中余氯的性能研究[J].应用化工,(8):1123-1126.
- 罗云霞,陆斌,石卓功,2006.辣木的特性与价值及其在云南引种发展的景况[J].西部林业科学,(4):137-140.
- 马红娜,2005.改性树脂制备及其去除饮用供水中余氯机理与工艺研究[D].西安:长安大学.
- 马李一,王有琼,张重权,等,2013.辣木种子天然絮凝活性成分研究[J].广东农业科学,40(21):103-107.
- 彭磊,田洋,解静,王书芬,2015.世界辣木发展现状及市场前景分析[J].世界农业,(9):143-146.
- 商丹红,2004.饮用水中消毒副产物及其检测方法的研究[D].南京:南京理工大学.
- 唐义,2016.辣木物候观察及常规性状的研究[D].广州:华南农业大学.
- 帖靖玺,邵天元,田欣,等,2014.辣木籽粕粗提液对水中浊度及水质的影响[J].河南农业大学学报,48(2):214-218.
- 王子石,秦钰惠,1985.GB5749-85生活饮用水水质标准[S].北京:中国标准出版社.
- 徐祥宽,1998.氯消毒饮水与癌症关系的病例对照研究[J].环境与健康,5(4):26-29.
- 曾江宁,陈全震,郑平,等,2005.余氯对水生生物的影响[J].生态学报,(10):2717-2724.
- 张饮江,王聪,刘晓培,等,2012.天然植物辣木籽对水体净化作用的研究[J].合肥工业大学学报,35(2):262-267.
- 郑志宏,陈东光,帖靖玺,2016.辣木籽在水处理中的应用进展[J].技术与市场,23(5):132-134.
- 周曼舒,骆蓓菁,严铭,等,2017.辣木籽提取液去除水中4种重金属的研究[J].水处理技术,43(5):68-71.
- Bichi M H,2013.A Review of the Applications of *Moringa oleifera* Seeds Extract in Water Treatment[J].Civil & Environmental Research.
- Broin M, Santaella C, Cuine S, et al,2002. Flocculent activity of a recombinant protein from *Moringa oleifera* Lam seeds[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 60(1):114-119.
- Kwaambwa H M, Maikokera R,2007. A fluorescence spectroscopic study of a coagulating protein extracted from *Moringa oleifera* seeds[J]. Colloids Surf B Biointerfaces,60(2):213-220.
- Okuda T, Baes A U, Nishijima W, et al,2001. Isolation and characterisation of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution [J]. Water Res, 35:405-410.
- Preston K, Lantagne D, Kotlarz N, et al,2010. Turbidity and chlorine demand reduction using alum and moringa flocculation before household chlorination in developing countries.[J]. Journal of Water & Health, 8(8):60-70.
- Suleyman A, Muyibi, Charles A, Okuofu,1996. Softening hard well waters with *Moringa oleifera* seed extracts[J]. International Journal of Environmental Studies, 50(3-4):247-257.

(责任编辑 张俊友)

Study on *Moringa oleifera* Seed Removal of Residual Chlorine from Water

YAN Ming¹, ZHANG Yin-jiang^{1,2}, ZHU Yu-cheng¹, HAN Yu¹, ZHOU Man-shu¹

- (1. College of Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306,P.R.China;
2. Engineering Research Center for Water Environment Ecology, Shanghai
- Ocean University, Shanghai 201306,P.R.China)

Abstract: The removal efficiency of residual chlorine from water by *Moringa oleifera* seeds was investigated to provide technological support for practical applications. Chlorine-containing water was prepared by dissolving chlorine disinfection tablets (effective chlorine content, 800 – 900 mg/tablet) in ultra-pure water to give initial residual chlorine concentrations of 1, 2 and 4 mg/L, with free chlorine of 0.94, 1.94 and 3.91 mg/L and combined chlorine of 0.06, 0.06 and 0.09 mg/L. Each chlorine concentration was prepared in triplicate, along with a control. *M. oleifera* seed extract was prepared at three strengths, 0.16, 0.80 and 4.00 g/L, and 50 mL of each strength was added to one the three replicates of each chlorine group, with 50 mL pure water was added to the control group. After reacting for 0.5, 2, 4 and 24 hours, the concentrations of free, total and combined residual chlorine were determined. Free residual chlorine was almost completely removed by *M. oleifera* seed extract and the removal rate in the residual chlorine concentration group of 4 mg/L was 90% with the 0.80 g/L extract. After adding the extract, the concentration of combined residual chlorine initially increased and then decreased and the increase was positively correlated with residual chlorine concentration. The removal extent of combined residual chlorine in the low residual chlorine concentration group (1 mg/L) was 99% by 4.00 g/L seed extract, while the concentration of combined residual chlorine increased for the higher residual chlorine concentration group. Future research should focus on solving the problem of initial increase in combined residual chlorine concentration, improving the extraction process of *M. oleifera* seeds and developing synergistic technologies for wastewater treatment and water purification.

Key words: *Moringa oleifera* seed; residual chlorine; removal; combined chlorine