

不同盐度条件下葡萄糖对余氯等水质的影响

秦海鹏¹, 许威威¹, 王博¹, 廖栩峥¹, 胡世康¹, 刘雪婷¹, 郑义华¹, 苏玉芹¹, 孙成波^{1,2*}

(1. 广东海洋大学水产学院, 广东湛江 524088; 2. 广东高校水产无脊椎动物养殖工程技术研究中心, 广东湛江 524025)

摘要 [目的]研究葡萄糖在不同盐度条件下对余氯的去除效果, 水体中微生物的生长衰亡对水体中三氮的影响, 以及余氯对水体 pH 的影响。[方法]在 4 个盐度梯度(0、10、20、30)条件下设置相同浓度的葡萄糖, 研究葡萄糖对水中总余氯的去除效果, 同时计算各个盐度 7 d 内的水体水质指标。[结果]在 30 h 时盐度为 30 的水体中总余氯浓度最先降至 0, 与其他 3 组显著差异($P < 0.05$)。盐度为 0 时, 弧菌无法生长。4 个不同盐度梯度下的总菌数 24 h 后均不同程度的增长, 此后细菌数量开始减少衰亡, 4 组之间差异显著($P < 0.05$)。在 7 个时间点内盐度为 0 的水体 pH 比其他 3 个盐度梯度的 pH 均高, 盐度 0 与另外 3 组差异显著($P < 0.05$)。在 7 个时间内 4 个盐度梯度的氨氮先缓慢升高然后上升速度逐渐变快, 最后快速下降。在 7 个时间内硝酸盐变化趋向于平缓, 波动不大, 4 组之间差异不显著($P > 0.05$)。4 个盐度梯度的亚硝酸盐含量在 0~72 h 出现微小波动, 但 72 h 后开始略有升高且在升高后保持稳定。[结论]在消毒水体中加入葡萄糖作为中和余氯的碳源, 不同盐度对葡萄糖中和余氯的效率有影响, 盐度越高, 中和效率越高, 且水体中的三氮随着水体中细菌数量的增长衰亡呈现规律变化。

关键词 盐度; 葡萄糖; 去除余氯; 三氮; 菌群

中图分类号 X52 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)07-0094-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.07.030



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effect of Glucose on Residual Chlorine and Other Water Quality under Different Salinities

QIN Hai-peng, XU Wei-wei, WANG Bo et al (Fisheries College, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088)

Abstract [Objective] To study the effect of glucose on the removal of residual chlorine under different salinity conditions, the effect of the growth and decline of microorganisms in water on the trinitrogen in water, and the effect of residual chlorine on the pH of water. [Method] Removal test of total residual chlorine was conducted by the same concentration of glucose under the different salinities of 30, 20, 10 and 0 respectively, and the water quality index for each salinity was calculated for 7 days. [Result] The total residual chlorine concentration in the water with a salinity of 30 was first reduced to 0 at 30 h, and there was a significant difference between the other three groups ($P < 0.05$). At a salinity of 0, vibrio does not grow. The number of total bacteria under four different salinity gradients increased with different degrees after 0 h to 24 h, and the bacteria began to decline after a while. The difference between the four groups was significant ($P < 0.05$). The pH of the water body under the condition of salinity of 0 was higher than that of the other 3 salinity gradients at 7 time points, and the salinity of 0 was significant for the other 3 groups ($P < 0.05$). The trend of ammonia nitrogen in the four salinity gradients in seven periods was slowly increased and then the ascending rate gradually increased and finally fell rapidly. The trend of nitrate change tended to be gentle and fluctuated little in 7 periods, and the difference among the four groups was not significant ($P > 0.05$). The nitrite content of the 4 salinity gradients fluctuated slightly during the period from 0 h to 72 h in the early stage of the experiment, but it slightly increased after 72 h in the later stage of the experiment and remained stable after the increase. [Conclusion] Glucose was added to the disinfectant water as a carbon source for neutralizing residual chlorine. Different salinities had an effect on the efficiency of glucose neutralization of residual chlorine. The higher the salinity and the higher the neutralization efficiency, and the trinitrogen in the water changed regularly with the growth and declined of the number of bacteria in the water.

Key words Salinity; Glucose; Residual chlorine; Trinitrogen; Flora

含氯消毒剂起消毒作用的是含氯的离子、分子、自由基等。余氯就是用含氯消毒剂进行消毒, 有效氯在一定时间与微生物、有机物、无机物等接触作用消耗一部分氯量后水中所残留的氯量, 余氯可分为化合性余氯和游离性余氯, 而总余氯即化合性余氯与结合性余氯之和^[1]。作为一种有效的杀菌消毒手段, 因其使用方便且价格低廉等原因, 含氯消毒剂被广泛应用于水产养殖、食品加工、饮水、工业水处理、医院、卫生、防疫等领域^[2]。只要水中保持一定量的余氯, 就能有效地抑制微生物的繁殖。但在使用含氯消毒剂后残留的余氯出现的一些问题也日益显现。目前, 各处医院在污水处理、余氯保持量和余氯测定方面均存在一些问题,

有些医院氯化消毒管理不完善, 排放的污水中总余氯含量高于国家规定。此外, 发达的农副业、工业冷却水和自来水处理使用的含氯消毒剂更是巨量, 排放了大量的余氯。这种使用氯来处理的外排污水每升含有数毫克至数百毫克的余氯, 对水产养殖业造成了严重的污染^[3]。我国《生活饮用水卫生标准》规定: 氯与水在接触 30 min 后不得低于 0.3 mg/L, 但在渔业用水中, 如果余氯高达 0.02 mg/L 以上, 则会对鱼虾黏膜造成强烈的腐蚀伤害, 超过 0.01 mg/L 可能会使一些敏感的鱼虾致死^[4]。研究表明, 如果水体余氯含量为 0.014~0.029 mg/L 时, 金鱼在接触 96 h 后有 50% 死亡; 如果水中余氯达 0.65~10.10 mg/L 时, 藻类在接触 5~10 min 后生长明显受到抑制, 但因为医院、工业等外排污水进入湖泊、水库、鱼塘, 时有大量死鱼的现象发生^[5]。不仅如此, 氯是一种活泼的氧化剂, 杀死致病微生物时也容易与水中的有机物作用产生具有很强致突变性和致癌的物质, 如三氯甲烷等^[6]。因此, 在工农业用水尤其是生活饮用水等余氯含量的控制显得极为重要, 降低余氯含量可解决很多问题。当前对含氯消毒

基金项目 广东省海洋渔业科技与发展专项科技攻关与研发项目(A201508B05); 广东省科技计划项目(20130208c); 广东省水产良种体系建设方向项目(2016[01号])。

作者简介 秦海鹏(1995—), 男, 山西吕梁人, 硕士研究生, 研究方向: 对虾繁殖育种。*通信作者, 教授, 博士, 博士生导师, 从事对虾繁殖育种研究。

收稿日期 2018-11-01; **修回日期** 2018-11-07

制剂的研究日益增多,但对余氯的去除研究鲜见报道。目前,余氯处理主要有 2 种方法,即化学氧化还原和活性炭处理。张怀旭等^[7]研究表明,活性炭能高效去除余氯,其作用机理是吸附和化学反应的结果,且在去除余氯的过程中,接触时间越长,去除余氯量越大。周建斌等^[8]研究表明,竹炭对水中余氯有较好的去除效果。笔者选用化学氧化还原方法,研究余氯的去除效果,并分析水体中微生物的生长衰亡对水体中三氯的影响,以及余氯对水体 pH 的影响,旨在为水体余氯去除提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

葡萄糖(分析纯)、生产用漂粉精、海水晶调配的各个盐度海水。

1.2 试验方法

使用 12 个 50 L 白桶,随机将白桶分成盐度 0、10、20、30 这 4 个组,每个盐度设置 3 个平行组。每组葡萄糖和漂粉精用量均为 50 mg/kg。漂粉精在投放葡萄糖前 24 h 开始加入水中,不对水进行曝气。

1.3 测定项目与方法

1.3.1 总余氯。

总余氯开始测定是在加入葡萄糖 0 h 进行,此后每隔 1 h 采集水样测定白桶水中的总余氯含量,直到其中一个盐度条件下的总余氯浓度降至 0。其余各项指标在添加葡萄糖后各测定 1 次,此后每隔 24 h 定点测定 1 次,连续测定 7 d。

1.3.2 细菌。

试验水样的总菌数目与弧菌数量的测定均采用平板计数法。用营养琼脂培养基测定可培养细菌数量,弧菌数量的测定采用 TCBS 培养基^[9]。

1.3.3 水质因子。

水质理化性质的测定包括总余氯、pH、氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐。根据养殖水环境化学试验^[10],水体氨氮的测定采用靛酚蓝分光光度法;硝酸盐的测定采用锌-镉还原法分光光度法;亚硝酸盐的测定采用盐酸萘乙二胺分光光度法;总余氯的测定采用 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法。

1.4 数据处理

试验数据采用 Excel 2010 软件统计分析,用 SPSS 17.0 进行显著性差异分析。

2 结果与分析

2.1 不同盐度条件下葡萄糖对余氯的去除效果

由图 1 可知,4 个不同盐度梯度下水体中的余氯含量均不同程度的降低,在 0 h 时 4 个盐度梯度的余氯浓度表现为盐度 0>盐度 10>盐度 20>盐度 30,但在 0 h 后盐度 30 的余氯浓度显著低于其他 3 组($P<0.05$)。当水体盐度为 0 的试验组中,0~6 h 时,余氯降低率为 12.41%;0~30 h 时,余氯降低率为 26.55%。当水体盐度为 10 时,在 0~6 h 时,余氯降低率为 70.00%;在 0~30 h 时,余氯降低率为 91.84%。当水体盐度为 20 时,在 0~6 h 时,余氯降低率为 69.40%,在 0~30 h 时,余氯降低率为 95.15%。当水体盐度为 30 时,在 0~6 h 时,余氯降低率为 67.72%,在 30 h 时,余氯含量为 0,0~30 h 时,余氯降低率为 100%。

2.2 不同盐度条件下弧菌数目的变化

由图 2 可知,盐度为 0 时,在 0、24、48、72、96、120、144 h 时,弧菌数量均为 0,弧

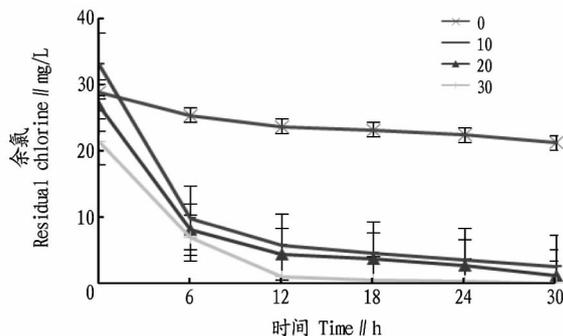


图 1 不同盐度条件下葡萄糖对余氯的去除效果

Fig. 1 Removal effects of glucose on residual chlorine under the different salinities

菌无法生长。在盐度为 10 时,在 0、24、48 h 时,弧菌数量为 0,在 48 h 后,弧菌开始出现,并在 96 h 达到顶峰,此时弧菌数量为 (23 ± 10) CFU/mL;在 96 h 后弧菌数量陡降。在盐度为 20 时,在 0、24、48 h 时弧菌数量也为 0,在 48 h 后弧菌开始出现,并在 96 h 达到顶峰,在 96 h 后弧菌开始消亡,96 h 时弧菌数量为 (33 ± 15) CFU/mL。在盐度为 30 时,在 0、24、48 h 时未检测到弧菌,在 48 h 后弧菌开始出现,并在 96 h 弧菌数量达到最大,为 (46 ± 9) CFU/mL,弧菌在 96 h 后逐渐消亡。方差分析结果表明,在 96 h 时,4 组之间差异显著($P<0.05$)。

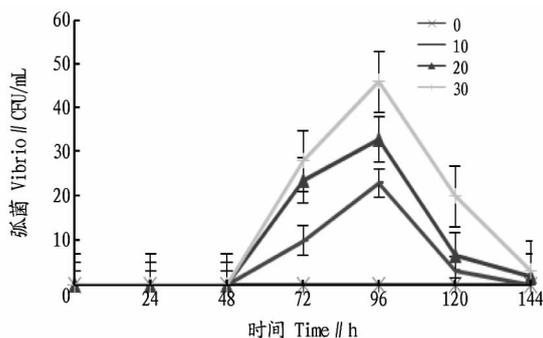


图 2 不同盐度条件下弧菌数目的变化

Fig. 2 Changes in the number of vibrios under the different salinities

2.3 不同盐度条件下总菌数目的变化

由图 3 可知,4 个不同盐度梯度下的总菌数目在 24 h 后不同程度的增长,经过一段时间后开始减少。在盐度为 0 时,细菌在 24 h 后开始出现但增长速度缓慢,直到 120 h 才达到顶峰,此时细菌总数为 $(3\ 100\pm 361)$ CFU/mL。在盐度为 10 时,细菌数目在 120 h 时达到最大,为 $(32\ 667\pm 5\ 508)$ CFU/mL。在盐度为 20 时,细菌在 24 h 后开始出现,并经过 24~72 h 的缓慢增长,在 72~96 h 时暴发式增长,在 96 h 总菌量最大,为 $(28\ 667\pm 2\ 516)$ CFU/mL。在盐度为 30 时,细菌在 24 h 开始出现,然后缓慢增长并在 120 h 达到最大,为 $(4\ 300\pm 149)$ CFU/mL。

2.4 不同盐度条件下 pH 的变化

由图 4 可知,在 7 个时间点内盐度为 0 时水体的 pH 比其他 3 个盐度梯度的 pH 均高,盐度 10、20、30 这 3 个盐度梯度的水体 pH 在各个时间点上均较接近,盐度 0 与另外 3 组差异显著($P<0.05$),盐度 10、

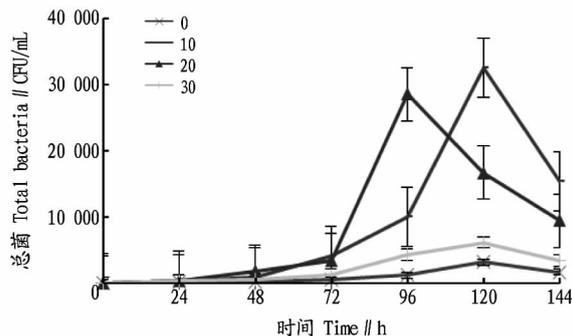


图3 不同盐度条件下总菌数目的变化

Fig. 3 Changes in the number of total bacteria under the different salinities

20、30之间差异不显著($P>0.05$)。在盐度为0时,pH在7个时间点上保持为9.00左右。在盐度为10时,在24h时pH比0h降低了11.58%,在24h后5个时间点pH在7.79左右微小波动,趋势平缓。在盐度为20时,0、24h的pH分别为 8.67 ± 0.064 和 7.68 ± 0.050 ,24h时的pH比0h降低了11.41%,在24h后的5个时间点pH波动很小。盐度为30时,0、24h的pH分别为 8.63 ± 0.010 和 7.70 ± 0.031 ,24h时的pH比0h降低了10.77%,在96h时pH为试验过程中最小值,为 7.51 ± 0.047 。

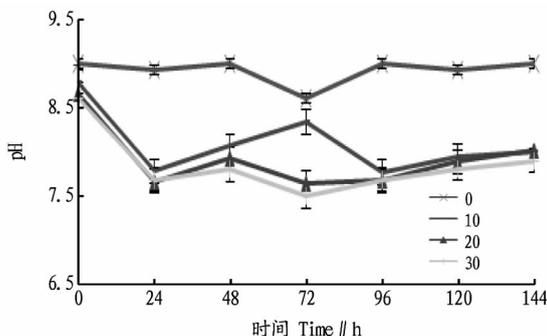


图4 不同盐度条件下pH的变化

Fig. 4 Changes of pH value under the different salinities

2.5 不同盐度条件下氨氮浓度的变化 由图5可知,在7个时间内4个盐度梯度的氨氮变化趋势是缓慢升高然后上升速度逐渐变快,最后快速下降,盐度为30的氨氮浓度在96h达到最大,其他3个盐度梯度的氨氮浓度则在120h达到最大。在盐度为0时,120h时氨氮浓度比0h升高了97.58%,144h时的氨氮浓度比120h时降低了13.06%。盐度为10时,120h氨氮浓度比0h升高了229.65%,144h时的氨氮浓度比120h时降低了11.92%。盐度为20时,120h时氨氮浓度比0h升高了213.93%,144h的氨氮浓度比120h时降低了13.12%。盐度为30时,96h的氨氮浓度比0h升高了160.50%,120h时的氨氮浓度比96h降低了14.83%。

2.6 不同盐度条件下硝酸盐浓度的变化 由图6可知,在7个时间内4个盐度梯度的硝酸盐变化趋向于平缓,波动不大,4个组之间差异不显著($P>0.05$)。在盐度为0时,在0h后的6个时间点,硝酸盐的浓度与0h相差不多。在盐度为

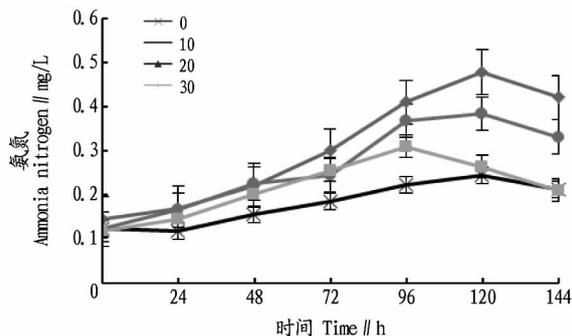


图5 不同盐度条件下氨氮浓度的变化

Fig. 5 Changes of ammonia concentration under the different salinities

10时,各时间点的硝酸盐浓度差异微小。在盐度为20时,与0h时硝酸盐浓度相比,之后的6个时间点均比其大,但差异微小。在盐度为30时,各时间点的硝酸盐浓度变化不大,差异微小。

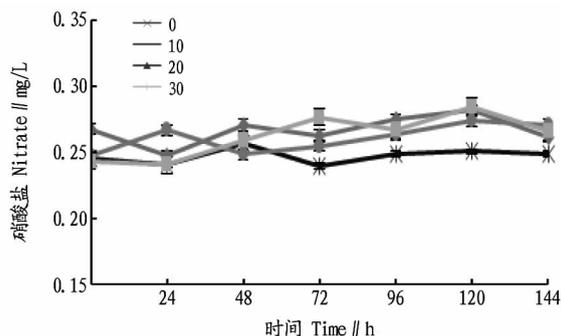


图6 不同盐度条件下硝酸盐浓度的变化

Fig. 6 Changes of nitrate concentration under the different salinities

2.7 不同盐度条件下亚硝酸盐浓度的变化 由图7可知,在7个时间点内4个盐度梯度的亚硝酸盐含量在0~72h出现微小波动,但72h后开始略有升高且在升高后保持稳定。在盐度为0时,亚硝酸盐浓度在72h后有所升高;在盐度为10时,亚硝酸盐浓度在72h后升高,之后保持稳定;在盐度为20时,亚硝酸盐浓度在96h后明显升高并保持稳定;在盐度为30时,96h后亚硝酸盐浓度开始有所上升并保持稳定。方差分析结果表明,4个组之间差异不显著($P>0.05$)。

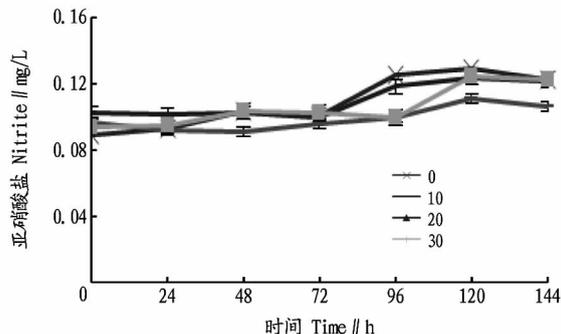


图7 不同盐度条件下亚硝酸盐浓度的变化

Fig. 7 Changes of nitrite concentration under the different salinities

3 结论与讨论

葡萄糖是一种具有还原性的单糖,它的结构式中有 5 个羟基和 1 个醛基,分子上的醛基决定其还原性。漂粉精的主要成分是次氯酸钙,当它溶于水时生成次氯酸^[11]。具有还原性的葡萄糖与具有强氧化性的次氯酸接触会发生氧化还原反应,从而使水体中的次氯酸物质减少,达到去除目的。随着反应的进行,葡萄糖与次氯酸的浓度减少,化学反应速度变得缓慢。比较 4 个盐度梯度各个时间点的余氯浓度,盐度 30 时的余氯浓度各时间点均最小,且最先降至 0。在这 4 个盐度梯度中,在 30 h 时,盐度 0、10、20、30 的降低率分别为 26.55%、91.84%、95.15%、100%,可见盐度为 30 时,葡萄糖对余氯的去除效果最佳。

漂粉精的强氧化特性,使其能够高效消毒且能杀死水中的藻类及其他生物,高浓度的有效氯更是能灭杀水体中所有生物^[12]。该试验中,0 h 时 4 个盐度梯度中余氯最小的浓度为 21.4 mg/L,足以将试验水体的生物灭杀。因此,在 0、24、48 h 没有细菌或数量极少。由于海水中有残留下来的有机物质,为后来细菌的滋生提供了可能性,因此在 48 h 后细菌开始暴发式增长,在达到最大容纳量后细菌开始消亡。弧菌的出现与增长规律与测得的总菌数据近似。水体中残留的余氯使细菌的生长受限,由于盐度 0 时余氯衰减缓慢,水中保留的余氯使得细菌难以滋生,在试验过程中盐度为 0 的水体未测出细菌。此外,盐度 10 和盐度 20 的海水中细菌生长也受余氯的影响。高盐度的海水能抑制某些细菌的生长,低盐度的海水更适合许多细菌的生长,盐度为 30 时的海水细菌数量少于盐度 10 和 20 时的细菌数量^[13]。

漂粉精的主要成分是次氯酸钙,同时还含有少量氯化钙或氢氧化钙等。次氯酸钙是强碱弱酸盐,溶于水后呈碱性^[14]。加入葡萄糖后水体中发生氧化还原反应,降低了碱性。在盐度为 0 时,由于水体中只有漂粉精,水体的 pH 保持在 9.00 左右。盐度 10、20、30 均在加入葡萄糖后 pH 降低,然后保持稳定。

根据氮循环的规律,从氮的来源及去向 2 条途径分析,含氮有机物通过氨化作用转化为氨氮,氨氮在有氧条件下通过硝化作用转化为亚硝酸盐和硝酸盐,亚硝酸盐和硝酸盐在

缺氧条件下通过反硝化作用可转化为氮气^[15]。该试验 7 d 中,4 个盐度梯度的氨氮浓度曲线走势相似,先升高再略降低;亚硝酸盐浓度曲线的走势在试验前期平缓波动,在试验后期有所升高;硝酸盐浓度曲线的走势在 0.25 mg/L 处平缓波动。细菌是在 24 h 后开始出现,水体中的含氮有机物开始被分解,随着细菌数量递增氨氮被释放,在细菌开始消亡后,氨氮的浓度受到制约,不再增长。亚硝酸盐浓度在初期变化不大,是受到亚硝化菌的制约,之后随着细菌数量增大,也出现波动有略微的升高,但可能细菌中含有的亚硝化细菌数量只有很少部分,导致亚硝酸盐浓度变化不显著。硝酸盐是经过硝化作用转化而来,由于亚硝酸盐只含少量以及缺少足够的硝化细菌,导致亚硝酸盐转化为硝化盐的通道缺失,因此水体中的硝酸盐浓度无明显变化^[16]。

参考文献

- [1] 赵进沛,李秀芹. 饮水消毒中的有效氯和余氯及其含量测定[J]. 职业与健康,2008,24(20):2213-2214.
- [2] 延克军,李卫平,邢姝萍,等. 游泳池消毒杀菌的运行与管理[J]. 给水排水,2003,29(5):67-69.
- [3] 李林新,郭建军,龙福生. 污水处理后的余氯治理[J]. 环境保护,1991(11):17,7.
- [4] 雷衍之. 养殖水环境化学(水产养殖专业用)[M]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [5] 黄承武. 医院污水的余氯[J]. 环境保护,1984(10):11,32.
- [6] 谢文平,朱新平,郑光明,等. 广东罗非鱼养殖区水体及鱼体中多环芳烃的含量与健康风险[J]. 农业环境科学学报,2014,33(12):2450-2456.
- [7] 张怀旭,刘婉冬,李冰璟,等. 活性炭去除水中余氯的研究[J]. 环境污染与防治,2008,30(5):63-68.
- [8] 周建斌,邓丛静,程金波,等. 竹炭对水中余氯吸附性能的研究[J]. 世界竹藤通讯,2008,6(1):15-19.
- [9] 雷衍之. 养殖水环境化学实验[M]. 北京:中国农业出版社,2006.
- [10] 宋怀龙. 含氯消毒剂及其在水产养殖中应用的利弊:兼建立和重新定义相关概念[J]. 中国水产,1997(5):30-31.
- [11] WONG G T F, DAVIDSON J A. The fate of chlorine in sea-water[J]. Water research,1977,11(11):971-978.
- [12] 李玲玲. 高盐度废水生物处理特性研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2006.
- [13] 吴礼龙,邓防. 常用含氯消毒剂有哪些[J]. 北方牧业,2003(9):23.
- [14] 郝西鹏,张群正,阳飞,等. 水中三种无机氮转化关系探究[J]. 广州化工,2015,43(3):108-110.
- [15] 姚秀清,张全,王庆庆. 硝化细菌对养殖水体处理技术的研究[J]. 化学与生物工程,2011,28(1):79-81.
- [16] 黄辨非,张敏,夏良鹏,等. 施用漂白粉对池塘理化性质及底栖动物的影响[J]. 湖北农学院学报,2002,22(1):27-29.