

单宁活性炭对甲醛的吸收研究

杨光俊¹, 夏远芬^{1*}, 叶忠香² (1. 国电环境保护研究院, 江苏南京 210031; 2. 南京大学环境学院, 江苏南京 210046)

摘要 [目的]探讨单宁活性炭对甲醛吸附的最佳反应条件。[方法]研究了吸附有青柿子粉的活性炭对甲醛的吸附反应特性, 分析青柿子粉浓度、温度、反应时间、pH 等反应条件对青柿子粉单宁吸附甲醛效果的影响。[结果]pH 对活性炭吸附甲醛反应的影响最显著, 温度次之, 反应时间的影响最小; 青柿子粉浓度越高, 甲醛的减少量越大; 当反应温度为 30 ℃ 时, 甲醛减少量最大, 随着反应温度的继续升高, 活性炭会发生脱附, 导致甲醛去除率降低; 当反应时间为 4 h 时, 甲醛减少量最大, 反应时间逐渐延长后甲醛减少量趋于平缓, 吸收甲醛后并不会因为时间的积累而又解吸出来, 吸收较为稳定。[结论]单宁活性炭吸附甲醛的最佳条件为: 青柿子粉用量为 4 ml, pH = 1.0, 反应温度为 30 ℃, 反应时间为 4 h。

关键词 青柿子粉; 甲醛; 单宁

中图分类号 S665.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)10-04551-02

Research of Formaldehyde Absorbed by Tannin and Activated Carbon

YANG Guang-jun et al (State Power Environmental Protection Research Institute, Nanjing, Jiangsu 210031)

Abstract [Objective] The study aimed to discuss the optimal reaction conditions of formaldehyde absorbed by tannin and activated carbon. [Method] The absorption reaction characteristics of formaldehyde by activated carbon adsorbing green persimmon powder were studied, as well as the removal efficiency of formaldehyde under the conditions of different tannin dosages, temperatures, reaction times and pH. [Result] The influence of pH on the adsorption reaction is most obvious, followed by temperature and reaction time; the removal efficiency of formaldehyde increases with the increase of tannin dosage; the efficiency is the highest when temperature is 30 ℃, and it decreases with the increase of temperature because of activated carbon stripping; the efficiency is the maximum as reaction time is 4 h, and it becomes mild with the increase of reaction time. In addition, the formaldehyde absorbed by tannin will not be parsed over time, that is, the absorption is relatively stable. [Conclusion] The removal efficiency of formaldehyde by tannin and activated carbon is the highest when tannin dosage is 4 ml, pH = 10, reaction temperature is 30 ℃, and reaction time is 4 h.

Key words Green persimmon powder; Formaldehyde; Tannin

人的一生平均有 92% 的时间在室内度过, 室内空气质量与人类健康关系十分密切^[1]。家庭环境中出现的有害有毒化学物质竟达 150 多种。为保护人们健康, 我国于 2002 年 7 月 1 日起实施《室内装饰装修材料有害物质限量》10 项强制性国家标准, 包括人造板及其制品、内墙涂料、溶剂型木器涂料、胶粘剂、地毯及地毯用胶粘剂、壁纸、木家具、聚氯乙烯卷材地板、混凝土外加剂、建筑材料放射形核素等, 其中相当一部分都是高甲醛释放物质^[2]。居室装修过程中使用的多种装饰装修材料含有甲醛、苯类等挥发性有机物, 造成室内空气污染, 对机体健康的影响日益受到人们的重视^[3]。其中, 甲醛污染成为人们日常生活中最为关心的问题。室内甲醛污染主要来源于建筑材料、家具、化纤、地毯、燃料燃烧、吸烟、各种化妆品、除臭剂、消毒液等。做家具常用的颗粒板、聚合板多以脲醛作粘合剂, 当遇热潮解时, 甲醛就从树脂中释放出来。另外, 化纤地毯、地板革、塑料壁纸、油漆也能释放大量的甲醛。甲醛的处理方法有光催化氧化法^[4]、低温等离子法^[5]、吸附法^[6]等, 吸附法以其较低的成本和较高的甲醛去除率等优点, 受到越来越多研究者的关注。笔者采用负载青柿子粉的活性炭吸附甲醛, 研究反应温度、反应时间以及 pH 对青柿子单宁吸附甲醛效果的影响, 探讨其最佳吸附条件。

1 材料与方 法

1.1 试剂 青柿子粉购自恭城汇坤农产品有限公司; 活性炭

作者简介 杨光俊(1979-), 男, 江苏扬州人, 工程师, 硕士, 从事室内挥发性有机污染物处理方面的研究, E-mail: 395685191@qq.com。* 通讯作者, 工程师, 硕士, 从事环境规划与管理方面的研究, E-mail: 395685191@qq.com。

收稿日期 2013-03-07

颗粒购自南京赛佳环保实业有限公司; 甲醛溶液、乙酰丙酮、乙酸铵、盐酸、氢氧化钠及其他试剂均为国产 AR 级。

1.2 主要仪器 紫外分光光度计为 TU-1810 型, 购自北京普析通用仪器有限责任公司; 水浴锅为 HH-8 型; 玻璃干燥器直径 240 mm, 容积为 9~11 L; 玻璃结晶皿直径 120 mm, 高度 60 mm。

1.3 试验方法 本实验采用的植物单宁为青柿子粉单宁, 将青柿子粉溶解稀释, 最终青柿子粉溶液浓度为 0.1%。为研究不同用量青柿子粉对甲醛吸附效果的影响, 将 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 ml 青柿子粉分别与 50 ml 去离子水混合, 作为青柿子粉单宁吸附剂。将 10 ml 活性炭颗粒加入到青柿子粉单宁吸附剂中, 充分混合吸附, 再取出干燥。再将 10 ml 活性炭颗粒加入到 50 ml 去离子水作为对照试验, 通过改变不同运行条件来考察植物单宁吸收甲醛的效果。将各平行样吸附剂和甲醛溶液放入干燥器中, 试验中吸附剂所含甲醛量采用乙酰丙酮法(GB/T15516-1995)测定。

2 结果与分析

2.1 不同用量青柿子粉对甲醛吸附效果的影响 分别将上述吸附有青柿子单宁的活性炭颗粒加入装有 50 ml 浓度为 20 mg/L 甲醛的溶液中, 调节 pH 为 7.0。将烧杯放入干燥器中, 密封干燥器, 吸收反应 4 h 后, 测定烧杯中溶液的甲醛浓度, 对照试验也同此步骤。由图 1 可知, 在相同的 pH 条件下, 青柿子粉单宁对甲醛具有一定的吸收能力, 其含量越高, 吸收效果越好。在最大单宁浓度处理条件下, 青柿子粉对甲醛的吸收效率高达 98.5%。结果表明, 在其他条件不变的情况下, 青柿子粉对甲醛的吸附效率会随着青柿子粉用量的变

大而升高。

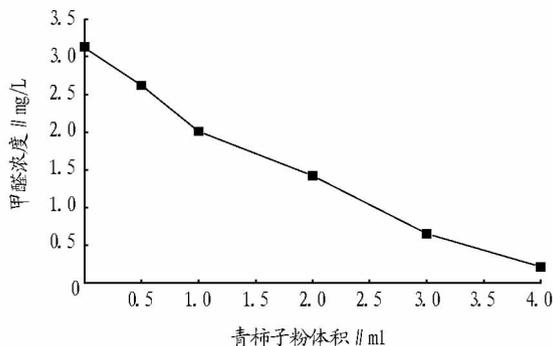


图1 青柿子粉溶液体积对甲醛吸附效果的影响

2.2 不同 pH 对甲醛吸附效果的影响 为了探讨 pH 对青柿子粉吸附甲醛效果的影响,将在 4 ml 青柿子粉溶液中浸泡过的活性炭颗粒加入装有 50 ml 浓度为 20 mg/L 甲醛的烧杯中,反应温度维持在 30 ℃,分别研究其在 pH 为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 条件下对甲醛的处理效果。将烧杯放入干燥器中,密封干燥器,吸收反应 4 h 后,测定烧杯中溶液的甲醛浓度,对照试验也同此步骤。由图 2 可知,pH 为 1.0~4.0 时,随着 pH 的减少,甲醛减少量显著增加,当 pH = 1.0 时,甲醛的减少率达到 98.95%。而 pH 为 4.0~8.0 时,随着 pH 的增大,甲醛减少量显著增加。通过对反应副产物的检测发现,反应中甲醛的歧化反应基本没有。说明在反应过程中,甲醛的减少与反应体系中存在的青柿子粉有关。当 pH 为 3.0~5.0 时,青柿子粉与甲醛的反应活性很低,表现为甲醛的减少量较小;当 pH 为 1.0~3.0 时,pH 越低,反应速率越快,反应越完全;当 pH 为 5.0~8.0 时,pH 越高,反应速率越快,反应越完全。导致这种现象的原因可能是,在低 pH 条件下,甲醛较易活化,而在高 pH 条件下,青柿子粉较容易活化,从而导致在低 pH 和高 pH 条件下,吸附有青柿子粉的活性炭颗粒对甲醛吸附较完全。

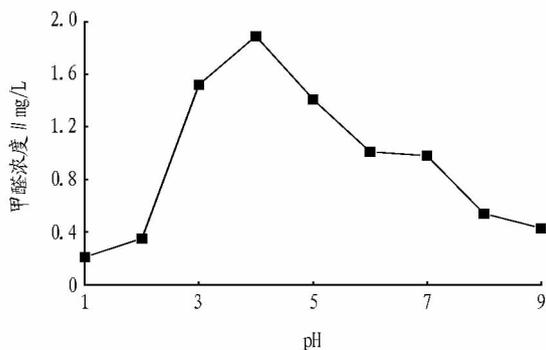


图2 pH 对甲醛吸附效果的影响

2.3 不同反应温度对甲醛吸附效果的影响 为了探讨反应温度对青柿子粉吸附甲醛效果的影响,将在 4 ml 青柿子粉溶液中浸泡过的活性炭颗粒加入装有 50 ml 浓度为 20 mg/L 甲醛的烧杯中,维持 pH 为 1.0。将反应烧杯放入干燥器中,密封干燥器,分别考察反应温度为 5、15、25、30、40、50 ℃ 时甲醛的去除效果。吸收反应 4 h 后,测烧杯中溶液的甲醛浓度,对

照试验也同此步骤。由图 3 可知,当温度为 5 ℃ 时,甲醛的减少量很小;随着温度的上升,甲醛的减少量逐渐增大,温度为 30 ℃ 时达到最大;当温度逐渐升高时,甲醛的减少量反而逐渐减少;当温度达到 50 ℃ 时,甲醛的减少量又升高^[4]。据此推测,当反应温度逐渐升高时,青柿子粉与甲醛的反应活性逐渐增大,因此甲醛的减少量逐渐增大;当温度超过 30 ℃ 时,由于活性炭的脱附,吸附在活性炭表面的甲醛逐渐脱附出来,因此甲醛的减少量逐渐减少;当反应温度达到 50 ℃ 时,由于温度的升高,青柿子粉和甲醛在高温下反应活性很高,反应速率很快,甲醛的减少量又逐渐升高。

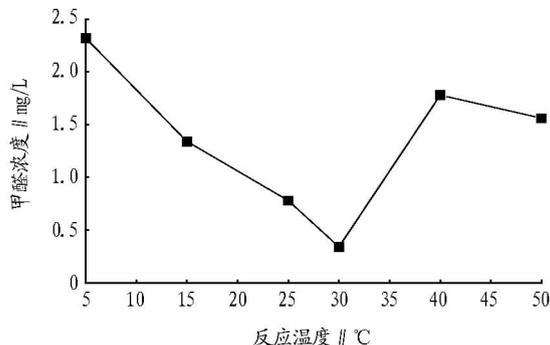


图3 反应温度对甲醛吸附的影响

2.4 不同反应时间对甲醛吸附效果的影响 为了探讨反应时间对青柿子粉吸附甲醛效果的影响,将在 4 ml 青柿子粉溶液中浸泡过的活性炭颗粒加入装有 50 ml 浓度为 20 mg/L 甲醛的烧杯中,维持 pH 为 1.0,反应温度为 30 ℃。将反应烧杯放入干燥器中,密封干燥器,分别考察反应时间为 0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0 h 时甲醛的去除效果,测定烧杯中溶液的甲醛浓度,对照试验也同此步骤。由图 4 可知,随着反应时间增大,甲醛的减少量逐渐增大,当反应时间为 4 h 时甲醛减少量达到最大;随着反应时间的继续增大,甲醛的减少量趋于平缓,这与反应器中的甲醛含量逐渐减少有关。

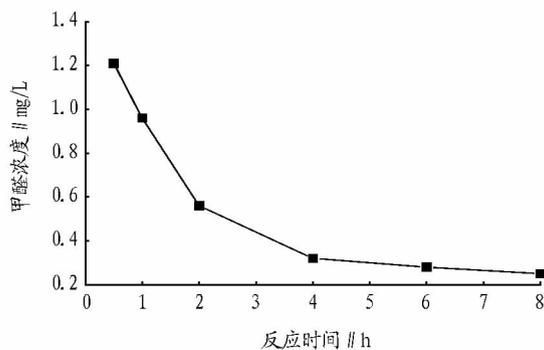


图4 反应时间对甲醛吸附的影响

3 结论

研究了青柿子粉用量、pH、反应温度及反应时间对吸附青柿子粉的活性炭颗粒吸附甲醛的影响,结果表明:pH 在强酸和碱性条件下,甲醛减少量很大,在 pH 为 1.0 时,甲醛减少率高达 98.95%;反应温度为 30 ℃ 时最利于甲醛的吸附反

(下转第 4609 页)

下降,且在第9天出现了最大值为181.67 U/mg,相对于第0天变化值为123.89 U/mg。从整体上看,凡纳滨对虾在冷藏过程中不同组织部位多酚氧化酶的激活程度并不相同,头部的变化范围最大,尾部次之,腹部最小,分别是518.125、101.000、123.890 U/mg,说明凡纳滨对虾在冷藏过程中受黑变影响的程度又大到小分别是头部、尾部、腹部。

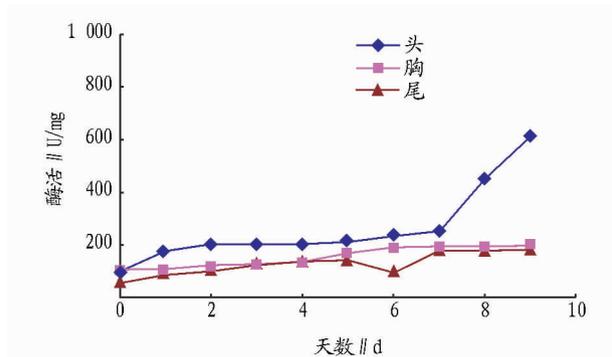


图3 冷藏过程各组织部分中多酚氧化酶活力强弱变化曲线

2.3 凡纳滨对虾冷藏过程中PPO活性变化与黑变的相关性分析 试验已经得到了凡纳滨对虾在冷藏过程中不同组织部位黑变度与多酚氧化酶活性随冷藏时间的变化规律,通过相关系数的计算可分析其相关性。以试验测得的 L^* 值的倒数表示黑变度,分析与PPO活性强度之间的关系,结果见表2。

表2 冷藏过程中不同部位PPO活性变化与黑变相关性

部位	方程	相关性(R^2)
头	$y = -2.2998x + 43.2460$	0.9873
腹	$y = -0.9329x + 43.8640$	0.9716
尾	$y = -1.0708x + 44.5830$	0.9732

由表2可以看出,凡纳滨对虾头、腹、尾部的黑变均与PPO活性之间存在极强的负相关性($k < 0, R^2 > 0.9$)。斜率 k 值反映了黑变对酶活变化的敏感性,其绝对值越大表明黑变对酶活的改变反应越灵敏。比较不同部位的 k 值可以看出,头部明显高于腹部和尾部,表明头部酶活的变化是引起黑变的主要因素,是调控的关键部位。

3 结论

从总体趋势上看,感官评价的变化曲线基本与色差值变化曲线一致,且均在第4天出现最快的下降趋势。从感官评价曲线可以看出,在第6天虾的状态已经到了不可接受的水平,此时对虾各组织部位的色差值分别是28.55、39.18、39.18,这些数据可以为今后的保鲜研究提供技术参考。从试验结果看,凡纳滨对虾头部与尾部的黑变程度比较大,腹部相对较小。速度出现明显变化在第4~5天的范围内,说明冷藏时间在4d以上需要采取如添加酶抑制剂等措施,以减缓黑变的速度。

参考文献

- [1] 吴亮亮. 不同对虾中多酚氧化酶的提取比较及在虾体的分布研究[J]. 食品工业科技, 2001(7): 56-57.
- [2] 樊延俊,汪小锋. 中国对虾多酚氧化酶的分离纯化及其部分生物化学性质[J]. 生物化学与生物物理学报, 2002, 34(5): 589-594.
- [3] ENCARNACION A B, FAGUTAO F, JINTASATAPORN O, et al. Application of ergothioneine-rich extract from an edible mushroom *Flammulina velutipes* for melanosis prevention in shrimp, *Penaeus monodon* and *Litopenaeus vannamei*[J]. Food Research International, 2012, 45: 232-237.
- [4] SODERHALL K, CERENIUS L. Role of the prophenoloxidase activating system in invertebrate immunity [J]. Current Opinion in Immunology, 1998, 52(10): 23-28.
- [5] 陈丽娇,王则金. 凡纳滨对虾真空冷藏保鲜技术研究[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(5): 65-69.
- [6] 高路,李新华. 紫甘薯贮藏期间多酚氧化酶活性及黑变强度变化的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 424-427.
- [7] 蒋益虹. 百合黑变与多酚氧化酶和过氧化物酶活性关系的研究[J]. 浙江大学学报, 2003, 29(5): 518-522.
- [8] 孙向东,乐凯,任洪波,等. 色彩色差计在面粉色泽测定上的应用[J]. 粮油食品科技, 2002, 10(2): 31-33.

(上接第4552页)

应,温度太低,反应活性较低,温度达到40℃时,活性炭发生脱附,当温度逐渐升高时,甲醛减少量又逐渐增大;反应时间为4h时甲醛减少量达到最大,反应时间的增大对甲醛去除效率的提升不明显,因此从经济能源角度讲,不提倡较长的反应时间。

参考文献

- [1] 翟敏,岳喜同,刘慧. 装修居室甲醛污染对人体健康的影响[J]. 环境与健康, 2003, 20(3): 83-84.

- [2] 张昆娟. 浅谈利用干燥器法测定人造板中的甲醛释放量[J]. 计量与测试, 2005, 32(6): 44-45.
- [3] 励建荣,俞其林,胡子豪. 茶多酚与甲醛的反应特性研究[J]. 中国食品学报, 2008, 8(2): 52-57.
- [4] MOUSSAVI M, MOWLA D, EDRAKI H. Chemical pretreatment of formaldehyde-containing effluents[J]. Environmental Science Technology, 2002, 36(17): 3822-3826.
- [5] 梁文俊,李坚,李洁,等. 高频放电法对甲醛去除性能研究[J]. 北京工业大学学报, 2008, 34(6): 617-620.
- [6] 王国庆,孙剑平,吴峰,等. 沸石分子筛对甲醛气体吸附性能的研究[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(7): 643-646.