

海上围隔进行羟基杀灭赤潮生物的研究

白敏冬¹, 张芝涛¹, 吕吉斌², 杨波¹, 白希尧¹

(1. 大连海事大学 物理系高气压强电场电离放电辽宁省重点实验室, 辽宁 大连 116026; 2. 海洋生态环境科学与工程专业海洋局重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要:采用强电场电离 H_2O 、 O_2 方法, 在分子层次上加工成高浓度羟基自由基 ($\text{OH}^\cdot$) 溶液, 喷洒在有赤潮生物的海面上, 当海水的羟基质量浓度达到 0.68 mg/L 时, 致死洛氏角刺藻 (*Chaetoceros lorenzianus*) 等 31 种赤潮生物效率达到 99.89%, 致死细菌、弧菌效率达到 100%, 致死膝沟藻孢囊、多甲藻孢囊效率达到 100%; 赤潮生物叶绿素 a 含量低于检测方法低限值; 剩余 $\text{OH}^\cdot$ 分解成 H_2O 和 O_2 ; 尸体将分解成 CO_2 、 H_2O 和微量无机盐。从试验数据表明, $\text{OH}^\cdot$ 是治理赤潮有效可行的绿色新方法。实现了治理赤潮以及加工羟基过程的零污染、零废物排放、零残留物。

关键词: 强电离放电; $\text{OH}^\cdot$; 赤潮生物

中图分类号: X55 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-3096(2006)08-0054-04

目前, 国内外不少学者进行了大量药剂杀灭和凝聚方法治理赤潮的研究工作^[1-8]。只有 CuSO_4 杀灭赤潮生物和粘土絮凝法在天然海域做了实验研究工作^[7,8]。现存在问题是 (1) 药剂、絮凝剂用量过大, 成本高, 毒性大, 存在二次污染, 破坏了近海生态系统; 絮凝沉淀物对底栖生物有较大影响, 且絮凝沉降的赤潮生物可能在数小时后解离, 重新浮游; (2) 药剂或絮凝剂用量大, 去除率不太高, 它们在海水中不能分解、消失, 长期伤害其它海洋生物; (3) 杀灭或絮凝所需的时间过长, 通常在 20 min~24 h, 由于药剂或絮凝剂受海浪冲击而稀释扩散, 浓度大幅度降低, 低于去除赤潮生物所必需的最低浓度, 达不到治理赤潮的目的。到目前为止, 国内外提出的几十种治理赤潮的方法, 几千种除藻药剂, 大多处于实验室研究的探索阶段, 能真正付诸治理海洋赤潮的却寥寥无几^[4]。研究一种高效、快速、无毒、无污染、廉价、可行的新方法成为当务之急。

为了从根本上解决环境污染问题, 国际学术界提出“绿色化学”(Green Chemistry) 和“先进氧化技术(AOP)”新概念^[9-11]。为此, 在研究治理赤潮时应遵循绿色化学 12 条原则和先进氧化技术原则, 才能从源头解决治理赤潮过程的环境污染问题, 方可实现在治理赤潮过程中零污染、零废物排放。为此作者采用强电场电离放电方法(通常把大于 350 Td 的放电电场称为强电离放电)^[12,13], 此时电子从电场获得的平均能量接近或大于 13 eV, 等离子体中大部分电子具有的能量足以使 H_2O (电离能量为 12.6 eV), O_2 (电离能量

为 12.5 eV) 分子激发、超激发和电离, 再以形成离子簇方式进行分解、电离分解、电荷交换等反应产生羟基 ($\text{OH}^\cdot$) 等自由基^[14,15]。 $\text{OH}^\cdot$ 诱发的一系列链反应, 攻击水中赤潮生物以及污染物, 直至降解为 CO_2 、 H_2O 及无机盐。每向电离放电电场注入 100 eV 时, 能产生 5.27 个 $\text{OH}^\cdot$ ^[15,16]。

近期, 采用 $\text{OH}^\cdot$ 杀灭赤潮生物^[17]、海洋入侵浮游生物研究^[18], 在 $\text{OH}^\cdot$ 质量浓度达到 0.68 mg/L, 能在 2.7 s 全部致死单胞藻、原生动植物、细菌等。作者在此基础上进行了海上围隔治理赤潮试验。

1 材料和方法

1.1 试验条件

2002 年 8 月 14 日起, 在山东龙口市水产养殖公司的海产养殖区内, 进行了海上围隔治理赤潮的试验。用聚乙烯膜加工成圆锥形围栏。围隔直径为 1.1 m, 深度为 2.3 m, 海域环境温度为 32℃, 海水温度为 24℃, pH 值为 8.7。

收稿日期: 2003-10-13; 修回日期: 2004-04-20

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(60031001); 国家重大基础研究前期研究专项(2002CCC00900)

白敏冬(1965), 女, 辽宁岫岩人, 博士, 教授, 研究方向: 等离子体化学, E-mail: hjs@dlmu.edu.cn

1.2 供试赤潮生物

在围隔中进行人工赤潮生物培养的赤潮生物有: 洛氏角刺藻(*Chaetoceros lorenzianus*)、弯角刺藻(*C. curvisetus*)、并基角刺藻(*C. decipiens*)、圆柱角刺藻(*C. teres*)、双突角刺藻(*C. didymus*)、扁面角刺藻(*C. compressus*)、角刺藻(*Chaetoceros* sp.)、窄隙角刺藻(*C. affinis*)、拟菱形藻(*Nitzschia* sp.)、新月菱形藻(*N. closterium*)、日本星杆藻(*Asterionella japonica*)、茧形藻(*Amphiprora* sp.)、海链藻(*Thalassiosira* sp.)、中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)、扭鞘藻(*Streptotheca thamesis*)、短弯角藻(*Eucampia zoodiacus*)、中华盒形藻(*Biddulphia sinensis*)、斯氏根管藻(*Rhizosolenia stolterfuthii*)、中华半管藻(*Hemidialus sinensis*)、菱形海线藻(*Thalassionema nitzschioides*)、楔形藻(*Licmophora* sp.)、锥形斯氏藻(*Scrippsiella trochoidea*)、灰甲多甲藻(*Peridinium pellucidum*)、光甲多甲藻(*P. pallidum*)、双脚多甲藻(*P. bipes*)、斯氏多甲藻(*P. steinii*)、多甲藻(*Peridinium* spp.)、五脚多甲藻(*P. quiquecome*)、多纹膝

沟藻(*Gonyaulax polygramma*)、三鳍原甲藻(*Prorocentrum triestinum*)、裸甲藻(*Gymnodinium* sp.)、环沟藻(*Gyrodinium* sp.)、血红哈卡藻(*Akashiwo sanguinea*)、膝沟藻孢囊(*Gonyaulax* cysts)、多甲藻孢囊(*Peridinium* cysts)、亚力山大藻(*Alexandrium* sp.) 以及细菌、弧菌等。

为了能达到形成赤潮的高生物量, 在围隔内加入“f/2”培养液, 进行人工培养, 使其满足试验藻类密度要求。

1.3 试验流程

试验用设备和流程如图1所示, 产生羟基等离子体反应室是形成强电离放电关键部件, 在羟基产生单元中进行 O_2 、 H_2O 的电离、离解、激发、电荷交换等反应, 在分子层次上加工成 $OH^\cdot$ 。 $OH^\cdot$ 在溶解装置4、气液溶解分离器中被加工成高质量浓度(4.2 mg/L)的羟基溶液。通过喷头均匀喷洒在围隔的水面上, 溶液喷洒流量为 $0.8\text{ m}^3/\text{h}$

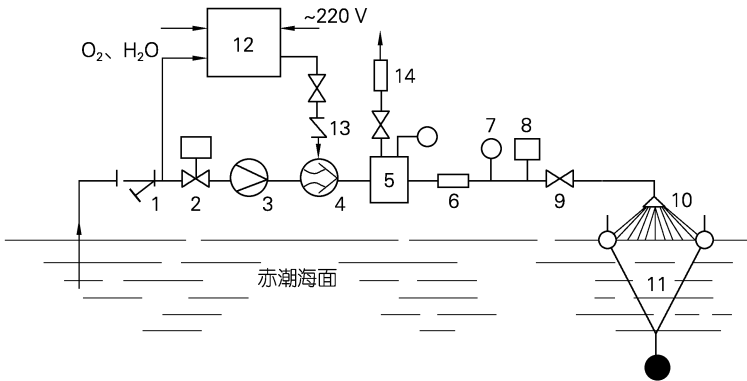


图1 海上围隔杀灭赤潮生物实验系统

Fig.1 Experimental system of killing organisms in red tide on the enclosed sea

1. 过滤器; 2. 电动阀; 3. 泵; 4. 溶解器; 5. 气液溶解分离器; 6. 流量计; 7. 压力表; 8. 羟基质量浓度测试仪; 9. 阀; 10. 喷嘴; 11. 围隔; 12. 等离子体反应室; 13. 回止阀; 14. 剩余羟基消除器

1. filter; 2. motor-driven valve; 3. pump; 4. dissolver; 5. gas liquid dissolve separator; 6. flowmeter; 7. pressure gauge; 8. ratio concentration gauge of hydroxyl radical; 9. valve; 10. spray nozzle; 11. enclosure; 12. plasma reactor chamber; 13. back break valve; 14. residual hydroxyl radical remover

1.4 试验方法

经培养在围隔中发生大量赤潮生物后, 进行杀灭试验, 将羟基药剂溶液(药剂)均匀地喷洒在围隔内, 10 min 后开始测试, 在围隔海面及 1, 2 m 深度地方分别取样, 取 3 个样的平均值表征试验结果。杀灭效果检测方法: 细菌总数用海洋 2216E 培养基平板

菌落计数; 弧菌数量采用 TCBS 培养基平板涂布计数; 海洋微藻是用碘液固定后, 在显微镜下用血球计数板直接计数; 赤潮生物叶绿素 a、DO 用 YSF 6600 M 型环境监测系统(Environmental Monitoring System)在线检测。羟基浓度用羟基质量浓度测试仪测定。实验用杀灭赤潮生物的药剂是以 $OH^\cdot$ 为主, 并含有 $HO_2^\cdot$ 、 $HO_2^\cdot$ 、 $HO_3^\cdot$ 、 $O_3^\cdot$ 、 $O_3^\cdot$ 、 $O_2^\cdot$ 等活性粒

子的水溶液,将溶液体系的氧化力按羟基自由基的浓度为 4.2 mg/L。氧化力折算成羟基质量浓度,本次实验的 OH·质量

表 1 羟基杀灭围隔内赤潮生物的试验数据
Tab. 1 Experimental data of OH· killing organisms in the enclosed red tide

赤潮生物种类	初始赤潮 生物密度 (个/mL)	OH· 质量浓度(mg/L)			
		0.68			
		加药 24 h 后赤 潮生物密度 (个/mL)	致死率 (%)	加药 48 h 后赤 潮生物密度 (个/mL)	致死率 (%)
洛氏角刺藻(<i>Chaetoceros lorenzianus</i>)	2 835 000	14 000	99.5	4 000	99.9
弯角刺藻(<i>C. curvisetus</i>)	2 646 000	未检出	100	未检出	100.0
并基角刺藻(<i>C. decipiens</i>)	223 000	未检出	100	未检出	100.0
圆柱角刺藻(<i>C. teres</i>)	63 300	未检出	100	未检出	100.0
双突角刺藻(<i>C. didymus</i>)	22 000	未检出	100	未检出	100.0
角刺藻(<i>Chaetoceros</i> sp.)	14 000	未检出	100	未检出	100.0
窄隙角刺藻(<i>C. affinis</i>)	314 600	未检出	100	未检出	100.0
拟菱形藻(<i>Nitzschia</i> sp.)	5 786 000	未检出	100	4000	99.9
新月菱形藻(<i>N. closterium</i>)	60 600	2 000	96.7	未检出	100.0
日本星杆藻(<i>Asterionella japonica</i>)	601 300	4 000	99.3	未检出	100.0
茧形藻(<i>Amphiprora</i> sp.)	262 000	8 000	96.9	2 000	99.2
海链藻(<i>Thalassiosira</i> sp.)	153 300	未检出	100	未检出	100.0
中肋骨条藻(<i>Skeletonema costatum</i>)	680 000	未检出	100	未检出	100.0
扭鞘藻(<i>Streptoheca thamesis</i>)	8 000	未检出	100	未检出	100.0
短弯角藻(<i>Eucampia zoodiacus</i>)	4 000	未检出	100	未检出	100.0
中华盒形藻(<i>Biddulphia sinensis</i>)	4 000	未检出	100	未检出	100.0
斯氏根管藻(<i>Rhizosolenia stolterfothii</i>)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
中华半管藻(<i>Hemiaulus sinensis</i>)	4 000	未检出	100	未检出	100.0
锥形斯氏藻(<i>Scrippsiella trochoidea</i>)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
灰甲多甲藻(<i>Peridinium pellucidum</i>)	3 000	未检出	100	未检出	100.0
光甲多甲藻(<i>P. pallidum</i>)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
双脚多甲藻(<i>P. bipes</i>)	4 000	未检出	100	未检出	100.0
多甲藻(<i>Peridinium</i> spp.)	3 000	未检出	100	未检出	100.0
五脚多甲藻(<i>P. quiquecome</i>)	9 300	未检出	100	4 000	57.0
多纹膝沟藻(<i>Gonyaulax polygramma</i>)	11 300	未检出	100	未检出	100.0
三鳍原甲藻(<i>Prorocentrum triestinum</i>)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
环沟藻(<i>Gyrodinium</i> sp.)	9 300	未检出	100	未检出	100.0
血红哈卡藻(<i>Akashiwo sanguinea</i>)	11 300	未检出	100	未检出	100.0
膝沟藻孢囊(<i>Gonyaulax</i> cysts)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
多甲藻孢囊(<i>Peridinium</i> cysts)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
亚力山大藻(<i>Alexandrium</i> sp.)	2 000	未检出	100	未检出	100.0
合计	11 740 000	28 000	99.89	14 000	99.9

2 试验结果与讨论

2.1 杀灭赤潮生物试验

当培养生物数量达到 11.74×10⁶个/mL 时,在围隔内喷洒质量浓度为 4.2 mg/L 的 OH· 溶液,由于赤潮生物具有趋光生理特性,故采用在海洋表面喷洒 OH· 溶液杀灭赤潮生物。由于海洋动力学作

用能很快把高浓度羟基溶液扩散开,在很短时间内能使离海表面 1~2 m 处的 OH· 羟基质量浓度达到 0.68 mg/L,满足了致死赤潮生物 的浓度值。在加药剂 24 h 后进行检测,羟基杀灭洛氏角刺藻等赤潮生物的试验结果如表 1 所示,赤潮生物总数从 11.74×10⁶个/mL 减少到 0.028×10⁶个/mL,赤潮生物致死率达到 99.89%。其中有 27 种生物没有检测出来,

致死率达到 100%。只有新月菱形藻和蜉形藻杀灭率稍差一些,但也达到了 96.7% 以上。为了检测杀灭后赤潮生物有无重新繁殖等问题,分别在加药剂后 48,64 h 检测生物生存状况。没有发现赤潮生物再繁殖现象,赤潮生物生存总量与 24 h 后测试结果基本上没有变化,解决了絮凝剂凝聚赤潮生物几小时后又解凝,藻类再次浮出的问题。

赤潮生物个体大多小于 0.1 mm,远小于鱼苗、鱼类及无脊椎动物,OH[·]在如此小的剂量下对它们无伤害^[17]。再加上发生赤潮的地方缺氧和有毒,通常海洋生物会远离赤潮发生海面。对非赤潮生物的伤害是很微小的。

2.2 杀灭细菌、弧菌试验

作者对围隔里的细菌、弧菌进行羟基杀灭试验,其试验结果如表 2 所示。围隔里的细菌、弧菌密度分别为 4.6×10^4 个/mL、 3.1×10^4 个/mL,加羟基溶液 24 h 后进行检测均没有检测到细菌和弧菌,致死率达到了 100%,64 h 后再检测也均没有检测到细菌和弧菌。

表 2 羟基对细菌和弧菌的影响

Tab. 2 Effect of OH[·] acting on bacterium and *Vibrio*

细菌种类	初始细菌密度 (个/mL)	OH [·] 质量密度 (mg/L)	
		0.68	
		24 h 后密度 (个/mL)	致死率 (%)
细菌	46 000	未检出	100
弧菌	31 000	未检出	100

3 结束语

先进氧化方法是对传统氧化化学思维的更新和发展,是从源头上解决环境污染问题,避免或不用对生态环境有害的原料、溶剂、试剂以及催化剂;不产生有害的产品和副产品等,力求氧化化学反应具有“原子经济性”以及实现零污染、零废物排放。只有采用强电场电离放电方法,才能把 H₂O、O₂ 电离成高浓度等离子体,在分子层次上加工成高浓度的 OH[·] 溶液,喷洒在围隔内,当围隔内海水的羟基质量浓度达到 0.68 mg/L 时,赤潮生物致死率达到 99.98%,细菌、弧菌致死率达到 100%;值得关注的是 0.68 mg/L 浓度的羟基药剂也能 100% 致死膝沟孢囊、多甲藻孢囊,解决了一般药剂无法杀灭孢囊的难题。羟基又使海水中溶氧量得以恢复,同时也改善了海水的水质。据初步计算,每处理 1 m² 的赤潮水面需投入人民币 1 分钱,处理 1 km² 赤潮水面时,需投入人民币 1 万元。从试验数据表明,强电离先进氧化方法是治理赤潮有效、可行的绿色方法,实现了从源头解决污染问题,

作到加工羟基溶液以及治理赤潮过程的零污染、零废物排放、零残留物、零副产品;由于 OH[·] 能快速(2.7~10.0 s)致死赤潮生物,解决了困扰治理赤潮的海洋动力学的疑难问题。

致谢:本试验是在国家海洋局第一海洋研究所 丁德文院士、李瑞香研究员等指导、帮助下完成的,在此致以谢意。

参考文献:

[1] Geoff R. From ballast to bouillabaisse[J]. *Science*, 2000, 289: 241-242.

[2] Baker B. Harmful algal blooms[J]. *Bio Science*, 1998, 48: 12-15.

[3] Shiota B. A int aquacult[J]. *Fisheries Technol*, 1998, 1: 195-210.

[4] Donald M A. Turning back the harmful red tide[J]. *Nature*, 1997, 388: 513-514.

[5] Gregory M R. Global spread of microorganisms by ships[J]. *Nature*, 2000, 408: 49-50.

[6] Mackenzie M. Alien invaders[J]. *New Scientist*, 1999, 162: 18-19.

[7] 俞志明,宋秀贤,张波,等.粘土表面改性对赤潮生物的絮凝作用机制研究[J].科学通报,1999,65-69.

[8] 赵玲,尹平河,李坤平,等.掺铜可溶玻璃微粒去除海洋原甲藻赤潮生物的研究[J].海洋环境化学,2001,20(1):1-7.

[9] 朱清时.绿色化学[J].化学进展,2000,12(4):410-414.

[10] 梁文平,唐晋.当代化学的一个重要前沿——绿色化学[J].化学进展,2000,12(2):228-230.

[11] Brendan H. Green chemistry puts down roots[J]. *Nature*, 1999, 400(19): 797-799.

[12] 张芝涛,鲜于泽,白敏冬,等.强电离放电研究[J].东北大学学报.2002,23(5):507-510.

[13] 徐学基,诸定昌.气体放电物理[M].上海:复旦大学出版社,1996.50-73.

[14] Bai X, Zhang Z, Han H, et al. Research situation and progress of nonequilibrium plasma chemistry[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(7): 529-530.

[15] Bernie M P, Norman B, Mark C H. Kinetic analysis of nonequilibrium plasmas used for pollution control[J]. *Jap J Appl Phys*, 1997, 36(7B): 5 007-5 017.

[16] 孙存普,张建中,段绍瑾.自由基生物学导论[M].合肥:中国科技大学出版社,1999.31-197.

[17] 白希尧,白敏冬,周晓见.羟基药剂治理赤潮研究[J].自然杂志,2002,24(1):1-9.

[18] 白敏冬,张芝涛,白希尧,等.羟基游离基致死压载水中有害生物[J].海洋与湖沼,2003,24(5):26-32.

(下转第 63 页)

Study on enclosure test of treating red tide with hydroxyl radical

BAI Mirdong¹, ZHANG Zhitao¹, LÜ Jiebin², YANG Bo¹, BAI Xiyao¹

(1. Environment Engineering Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Key Laboratory of Ocean Bureau of China for the Environmental Science and Engineering of Ocean Ecology, Qingdao 266061, China)

Received: Oct., 13, 2003

Key words: strong ionization discharge; $\text{OH}^\cdot$; organism of red tide

Abstract: Using strong ionization discharge, H_2O and O_2 are ionized and made into $\text{OH}^\cdot$ solution of high concentration. When this solution is sprayed on sea surface with red tide and the ratio concentration of $\text{OH}^\cdot$ in sea water attains to 0.68 mg/L, the efficiency of killing twenty nine kinds of organisms such as *Chaetoceros lorenzianus* in red tide attains to 99.89%. The efficiency of killing bacterium and *Vibrio* attains to 100%. The efficiency of killing *Gonyaulax* cysts and *Peridinium* cysts. Cysts attains to 100%; the chlorophyll a content of organisms in red tide is lower than the lowest limit which can be tested; the saturation DO is obviously increased; the residual $\text{OH}^\cdot$ is decomposed into H_2O and O_2 ; the bodies are decomposed into CO_2 , H_2O and few inorganic salts. The experimental data show that strong ionization advanced oxidation $\text{OH}^\cdot$ is an effective and feasible green method of treating red tide which realizes zero pollution, zero waste emission and zero residue during treating red tide and producing hydroxyl radicals.

(本文编辑: 张培新)