

羟自由基快速灭活压载水中藻类模拟研究

杨宪立, 白敏冬, 吴彦, 丁妍, 徐叶飞

大连海事大学环境工程研究所, 辽宁大连 116026

摘要 应用强电场电离放电方法产生羟自由基溶液, 对基于国际海事组织《控制和管理船舶压载水及沉积物国际公约》第 D-2 条的羟自由基快速灭活海藻进行了模拟实验研究。结果表明, 羟自由基对模拟压载水中初始浓度分别为 1.1×10^4 、 5.0×10^4 、 4.0×10^4 和 2.4×10^4 cell/mL 的球等鞭金藻、聚球藻、小新月菱形藻以及上述 3 种海藻混合藻都表现出良好的杀灭效果。在模拟处理压载水系统中, 在羟自由基浓度为 0.62 mg/L 条件下, 同时在输送管道中接触时间达到 6 s 时, 藻类的致死率均达到 99.96% 以上, 24 h 后检测无活藻再生现象, 满足《公约》第 D-2 条排放标准。同时监测的排放压载水水质情况表明, 海水的 pH 值、盐度、电导率几乎不变; 浊度明显下降, 总固体悬浮物含量降低 85%, 化学需氧量降至未检出程度; 磷酸盐和无机氮总含量等检测均符合海洋水质标准。

关键词 羟自由基; 压载水; 海藻; 水质; 灭活

中图分类号 X55, O46

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)17-0044-03

Simulation of Rapid Inactivation of the Algae in Ballast Water Using Hydroxyl Radical

YANG Xianli, BAI Mindong, WU Yan, DING Yan, XU Yefei

Institute of Environmental Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning Province, China

Abstract The algae in simulated ballast water were rapidly killed by using hydroxyl radical produced by strong electric-field ionization discharge based on the Regulation no. D-2 of IMO "International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments". The experimental results show that the inactivation is very well achieved when the initial concentration of *Isochrysis galbana*, *Synechococcus*, *Nitzschia closterium* and the mixed algae of the three species are 1.1×10^4 , 5.0×10^4 , 4.0×10^4 and 2.4×10^4 cell/mL, respectively. And the death rate of all kinds of algae can reach 99.98% when the concentration of hydroxyl radical solution is 0.62 mg/L in the ballast water simulation treatment 6 s system after contacting time of 6 s in the discharge pipelines. Moreover, the resurrection of treated algae has not been found after

24 hours. And the results agree completely with the Regulation no. D-2, the discharge standards of the Convention. At the same time, the monitoring analysis shows that pH value, salinity, conductivity of the treated seawater are almost unchanged. Turbidity is decreased, while dissolved oxygen is increased. Total suspended solids are decreased to 85%. Chemical oxygen demand is decreased to a point of no detection. The amount of phosphate and the total content of inorganic nitrogen agree with the seawater quality standards also.

Keywords hydroxyl radical; ballast water; algae; water quality; inactivation

0 引言

生物入侵性传播严重威胁着海洋生态环境安全, 已被全球环境基金组织(Global Environment Facility, GEF)确认为危害海洋的四大污染源之一^[1]。船舶压载水排放是造成这一污染源的主要途径。一些国际组织、地区法规和国家政府对有关压载水的限制和处罚越来越严厉。2004 年国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)通过了《控制和管理船舶压载水及沉积物国际公约》^[2](International Convention for the Control and Management of Ships' Ballast Water and Sediments, 简称《公约》), 规定 2010 年后强制执行。因而如何有效治理船舶压载水并符合《公约》规定是目前国际海洋环境研究中的难点和热点之一。一些国家、组织和科研机构做

收稿日期: 2009-07-27

基金项目: 国家科技支撑计划重点项目(2006BAC11B06)

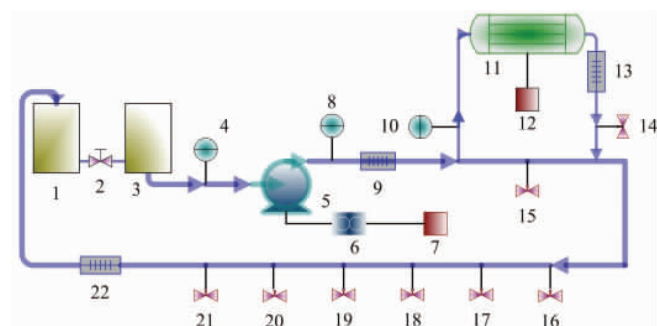
作者简介: 杨宪立, 博士研究生, 研究方向为环境污染防治, 电子信箱: yxl1218@126.com; 白敏冬(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: S292102158M), 教授, 研究方向为海洋环境污染防治, 电子信箱: mindong-bai@163.com

了很多工作,旋流分离^[3]、紫外线照射法^[4]、电解海水^[5]及公海置换^[6]等是目前压载水治理探索中的代表工艺方法,并取得了一些成绩。但海上环境保护委员会 (Marine Environment Protection Committee, MEPC) 及全球压载水管理项目组 (Global Ballast Water Management Programme, GloBallast) 都认为当前尚无一种适于在船上治理压载水的有效方法。以产生羟自由基为标志的高级氧化技术受到极大关注^[7-9]。

压载水中携带的藻类是主要入侵生物之一,个体较大,比较携带的细菌等其他物种更难于处理。依据陆基试验设计标准^[10],本文采用强电场电离放电^[9]方法产生羟自由基溶液,以初始浓度为 1.1×10^4 、 5.0×10^4 、 4.0×10^4 和 2.4×10^4 cell/mL 且分属不同门的聚球藻 (*Isochrysis galbana*)、球等鞭金藻 (*Synechococcus*) 和小新月菱形藻 (*Nitzschia closterium*) 为模拟入侵物种,进行排放管道中快速灭活模拟系统实验,以求达到《公约》中第 D-2 条排放标准。

1 实验材料和方法

采用文献[9]的方法制取羟自由基溶液,模拟处理压载水系统如图 1 所示。



1—处理舱;2—球阀;3—模拟压载舱;4、8、10—压力表;5—泵;
6—变频器;7、12—电源;9、13、22—流量计;
11—羟自由基发生器;14~21—取样点

图 1 模拟压载水处理系统

Fig. 1 Simulation treatment system of ballast water

1.1 试剂与仪器

聚球藻、球等鞭金藻和小新月菱形藻藻种由厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室藻种库提供;邻羟基苯甲酸 (色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司),2,5-二羟基苯甲酸 (色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司),甲醇 (色谱纯,美国 Tedia 公司),其他试剂均为市售分析纯;实验分析检测用水为二次蒸馏水;模拟系统运行用海水为大连星海湾过滤海水,辽宁省水产科学研究院提供。

高效液相色谱仪 (Ultimate 3000,美国 Dionex 公司),水质分析仪 (6600,美国 YSI 仪器公司),离子色谱仪 (IC1500,美国 Dionex 公司)。

1.2 分析方法

藻细胞采用在显微镜下用血球计数板直接计数;以邻羟基

苯甲酸为自由基捕捉剂,采用高效液相色谱法测定羟自由基浓度 [11],海水水质采用水质分析仪监测,离子浓度采用离子色谱仪分析;TSS 和 COD 按海洋监测规范 (GB 17378.4-2007) 检测。

2 实验过程

如图 1,模拟压载水通过泵 5 由压载舱 3 被输送到主排放管路中,与羟自由基发生器 11 产生的羟自由基溶液混合,待运行稳定后开始计时。计时开始的同时,打开排放管路上有电磁阀控制的各个取样点 14~21,取样进行分析检测。系统通过控制与泵电源相连的变频器调节排放流速,本实验系统处理压载水量为 5 t/h,实验中控制排放管路的流速为 1.28 m/s;实验系统运行时为了避免处理水与未处理水混合,球阀 2 关闭。

3 结果与讨论

3.1 羟自由基灭藻的时间效应

首先分别配制初始浓度为 1.1×10^4 、 5.0×10^4 和 4.0×10^4 cell/mL 的聚球藻、球等鞭金藻和小新月菱形藻于模拟压载水中进行实验;再分别取上述 3 个门的藻种按 1:1:1 的比例配制初始浓度为 2.4×10^4 cell/mL 于模拟压载水进行灭活实验。控制羟自由基浓度为 0.62 mg/L,结果如图 2 所示。可以看出,在羟自由基浓度为 0.62 mg/L 的条件下,当与模拟压载水接触时间仅 1 s 时,包括混合藻样在内的灭活率都达到 94% 以上;继续经过 5 s 以后,4 种模拟藻样灭活均达到 99.96% 以上。相同条件下,小新月菱形藻的致死率最低,这可能是因其属于硅藻门,较其他 2 个门类的藻种,其细胞壁富含硅质,具有较坚硬的外壳。另外,由图中放大部分可以看出,在羟自由基作用 6 s 后,各实验藻种的个数都已经非常少,符合《公约》第 D-2 条排放标准。

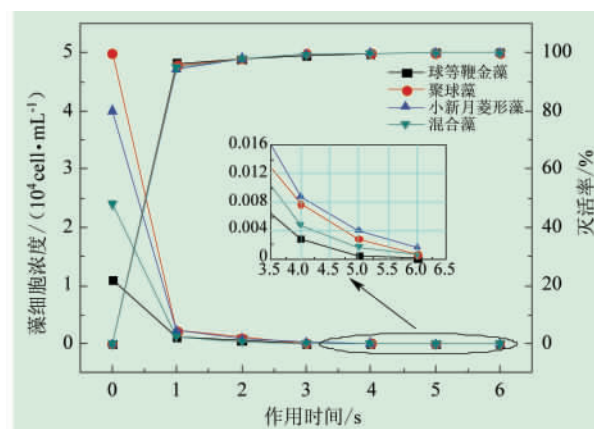


图 2 羟自由基作用时间与灭藻率之间的关系

Fig. 2 Relationship between the reaction time of hydroxyl radical and the inactivation ratio of algae

3.2 处理后压载水中藻细胞浓度变化

依据 IMO 关于压载水管理的陆基试验要求,处理后压载水需在与未处理时的相同环境下保存 5 d,在此期间,对其中藻细胞的检测结果如表 1 所示。

表 1 藻细胞浓度变化 (单位: cell·mL⁻¹)
Table 1 Concentration changes of the algae (unit: cell·mL⁻¹)

时间	6 s	2 h	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
聚球藻浓度	4	0	0	0	0	0	0
球等鞭金藻浓度	4	0	0	0	0	0	0
小新月菱形藻浓度	7	0	0	0	0	0	0
混合藻浓度	4	0	0	0	0	0	0

由表 1 可以看到,处理后压载水在保存 2 h 以后未检出,此后的 5 d 中均未发现有藻种复活现象。实验结果完全达到陆基试验要求。

3.3 处理前后压载水水质变化

水质标志着水体的物理、化学等特性及其组成情况,是验证压载水处理是否达标的重要依据。考虑到实际处理的压载水中含有多种物种,所以本实验对含混合藻样模拟压载水

进行水质检测。结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,处理前后 pH 值、盐度和电导率几乎保持不变;浊度、TSS 和 COD 大幅下降。其中 COD 低至未检出,表明压载水经羟自由基作用以后,水体更加澄清。另外,由于藻细胞破裂、细胞组织成分被降解,磷酸盐和无机氮略有增加,但仍在海水水质标准(GB 3097-1997)范围内。总体上看,压载水经羟自由基作用后,水质得到了一定程度的改善。

表 2 压载水水质变化
Table 2 Changes of ballast water quality

水质参数	pH 值	盐度/%	电导率 /(ms·cm ⁻¹)	浊度 /NTU	TSS /(mg·L ⁻¹)	COD /(mg·L ⁻¹)	磷酸盐 /(mg·L ⁻¹)	无机氮 /(mg·L ⁻¹)
未处理压载水	8.14	3.133	46.18	0.7	21.7	0.64	0.006 6	0.032 6
排放压载水	8.15	3.134	46.13	0.1	5.0	未检出	0.035 7	0.049 2

4 结论

1) 采用强电场电离放电方法制取羟自由基溶液;设计了在输送压载水管道中处理压载水的模拟实验系统;以分属 3 个门类的聚球藻、球等鞭金藻和小新月菱形藻和其混合藻为模拟外来入侵生物,分别配制模拟压载水进行实验。

2) 在羟自由基浓度为 0.62 mg/L、模拟实验系统管道中接触时间为 6 s 的条件下,藻细胞灭活率达 99.96%以上,藻细胞个数也达到了《公约》第 D-2 条排放标准,羟自由基快速灭活藻类效果明显;处理后压载水 5 d 之内未见有藻复活现象,达到陆基试验要求。

3) 处理前后压载水水质对比表明,羟自由基对水体有清洁作用,水质得到一定改善。

4) 本实验虽未同时进行细菌等微生物的灭活研究,但考虑到其与藻类处理的难易程度,模拟实验结果仍然可以为陆基和船上试验提供依据和参考。

参考文献 (References)

- [1] 张荣忠. 国外关于无载水舱船舶的探索[J]. 航海技术, 2005, 5: 64-66.
Zhang Rongzhong. *Marine Technology*, 2005, 5: 64-66.
- [2] International Maritime Organization. International convention for the control and management of ships' ballast water and sediments [R]. London: BWM/CONF/36, 16 February, 2004.
- [3] Parsons M G, Harkins R W. Full-scale particle removal performance of

three types of mechanical separation devices for the primary treatment of ballast water[J]. *Marine Technology*, 2002, 39(4): 211-222.

- [4] Perakis A N, Yang Z Y. Options for nonindigenous species control and their economic impact on the Great Lakes and St Lawrence seaway: A survey[J]. *Marine Technology and Science News*, 2003, 40(1): 34-41.
- [5] 党坤, 殷佩海, 宋永欣, 等. 原生海水模拟船舶压载水的电解试验[J]. 大连海事大学学报, 2004, 30(2): 26-31.
Dang Kun, Yin Peihai, Song Yongxin, et al. *Journal of Dalian Maritime University*, 2004, 30(2): 26-31.
- [6] Murphy K R, Field M P, Waite T D, et al. Trace elements in ships' ballast water as tracers of mid-ocean exchange [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 393(1): 11-26.
- [7] Taghipour F. Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation[J]. *Water Research*, 2004, 38(18): 3940-3948.
- [8] Technology News. Ballast treatment can destroy harmful micro-organisms [J]. *Filtration & Separation*, 2007, 44(1): 10.
- [9] Zhang Z T, Bai M D, Bai M D, et al. Killing of red tide organisms in sea enclosure using hydroxyl radicals-based micro-gap discharge [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2006, 34(2): 2618-2623.
- [10] International Maritime Organisation. Guidelines for Approval of Ballast Water Management Systems[R]. London: MEPC, 16 July, 2005.
- [11] Quan X, Zhang Y B, Chen S, et al. Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 263(1-2): 216-222.

(责任编辑 王芷)