

药剂治理赤潮方法的研究

Research on the Methods of Treating Red Tide by Medicament

白希尧 周晓见 白敏的 扬 波

(大连海事大学环境工程研究所 大连 116026)

随着我国沿海工业、农业、海水养殖业以及旅游业的迅速发展,促成近海海洋环境质量日趋恶化,含有富营养化物质的工业废水、生活污水以及海水养殖污水的过度排放,使得近海的海水中氮、磷营养元素大量增加,造成近岸水体富营养化;人们以令人惊讶的速度大肆捕捞鱼类、贝类,以致失去了食物链上一些组成部分,因而导致赤潮发生的频率增高、范围扩大、加剧了海洋灾害,对近海的海洋资源和海洋经济造成严重负面影响。赤潮大面积频繁发生,对我国近岸海域环境质量亮出红牌。我国沿海地区是社会发展重要区域,其所面临的严峻的资源环境问题,威胁着我国社会经济高速发展地域的可持续发展的基础。赤潮灾害的防治已成为促进海洋资源的可持续利用、保护海洋环境和支持我国社会经济可持续发展的重要研究课题之一。

一、赤潮治理研究的历程和难点

早在40年前,由于美国近海富营养化,赤潮屡屡发生。美国在佛罗里达进行了治理赤潮实验研究,先后用了硫酸铜等4700种化学药剂进行杀灭海洋赤潮生物实验,只有很少的药剂有效。有效的药剂也存在药剂量过大和对非赤潮生物的负面影响。从此,他们很少关注化学药剂治理赤潮研究。在1977年6月西班牙国际赤潮会议上,有58个国家参加,发表了400多篇论文,可见各国的重视程度。可惜的是只有极少量的论文探讨了如何直接去除赤潮生物。由于日本、中国、朝鲜等国水产养殖业发展迅速,在国民经济产值上占有较大份额,再加上赤潮带来的经济损失巨大,早在80年代日本就开始进行赤潮防治研究工作,90年代我国不少科学家也开始进行大量药剂治理赤潮研究,但治理赤潮效果一直甚微。

目前,国内外不少学者进行了大量药剂杀灭方法和凝聚(絮凝)方法治理赤潮的研究工作,但只有 CuSO_4 杀灭赤潮生物和粘土絮凝法在天然海域做了实验。现存以下问题。(1)药剂、絮凝剂用量过大,药剂具有毒性,破坏了近海生态系统;絮凝剂的淤渣

量过大,其中一部分微细絮凝剂悬浮在海水中,影响海水质量。(2)药剂或絮凝剂在海水中不能分解、消失,长期伤害非赤潮生物。(3)灭藻或絮凝时间太长,通常在20min~24h,由于药剂或絮凝剂受到海浪冲击、稀释和扩散,使海水表面的药剂或絮凝剂的浓度大幅度降低。到目前为止,国内外提出的几十种治理赤潮方法还处于实验室研究阶段,能真正付诸治理海洋赤潮的却寥寥无几,很难找出一种能解决上述存在问题的赤潮治理方法。为此,科学家们正在积极地解决有效治理赤潮的药剂问题。

治理赤潮难就难在海浪运动改变了被治理生物及药剂浓度的分布上,如何在极短的时间内、在药剂浓度尚能满足杀灭赤潮生物的浓度阈值时,既要完成杀灭赤潮生物,又不对鱼虾等有任何伤害、不产生药剂本身的二次污染,是急待解决的关键技术问题。羟基是目前治理赤潮可行的理想方法,因为它具有极强的氧化性能,药剂用量低;与赤潮生物的化学反应是属于游离基反应,杀灭赤潮的反应速度极快;残余羟基最终生成物是 O_2 和 H_2O ,不存在有毒残留物等问题,可有效地解决海浪冲击稀释药剂及其长期危害非赤潮生物生存的疑难问题。

二、治理赤潮的研究趋势

目前赤潮治理技术还限于实验研究阶段,至今还没有找到一种能有效治理赤潮生物的方法。

现在国际上公认的一种方法是撒播粘土法。用粘土微粒与赤潮生物的絮凝作用去除赤潮生物,撒播粘土浓度达到 1000mg/lh ,赤潮藻去除率仅达到65%左右。有报道称在小型实验场去除率达到了95%~99%。80年代初,日本在鹿儿岛海面上进行具有一定规模撒播粘土治理赤潮实验。1996年朝鲜用了 6×10^4 粘土药剂治理 100km^2 的海域赤潮。由于粘土溶胶性能差,必须大量撒播粘土,由此带来粘土絮凝剂大量悬浮于海水中以及沉于海底的淤渣量过大等问题。1983年大须贺龟丸、1999年俞志明等人进行了粘土微粒表面改性研究,提高了粘土

对赤潮的生物凝聚力, 粘土用量降低了 10~ 20 倍, 甚至 100 倍。由于改性过程需要外加药剂, 以及后来再加工, 或者还需要焙烧、破碎、筛选成 $80\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 微粒, 由此带来了絮凝剂的成本增加等新问题。1990 年奥田庚二研究用铝盐、铁盐在海水中形成胶体粒子凝聚赤潮生物, 加入 30min 后, 才有 90% 的细胞被凝聚沉淀。由此可见, 虽经学者多方努力解决絮凝剂的絮凝力问题, 絮凝(凝聚)法还存在药剂量大或者成本过高, 以及沉降物及其毒素对海底寄居的动物生存影响等问题。

用药剂直接杀灭赤潮生物方法是目前较常用的方法之一, 它具有操作简单、用量较少等优点。常用药剂是 CuSO_4 当浓度达 1mg/lh 就可以抑制赤潮生物的生长。1957 年, 美国采用硫酸铜治理彼得斯堡赤潮, 取得了成效。由于直接使用 CuSO_4 时极易造成局部浓度过高, 对海洋生物体会产生伤害。为此, 2001 年赵玲等人研究掺铜可溶玻璃微粉(粒径 $80\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$) 方法去除赤潮生物, 当药剂浓度达到 3.5mg/l (CuSO_4 含量为 15%) 时, 原甲藻去除率达到 96.2%。2001 年, 梁想等人把 Cu^{+2} 溶于生物载体(海带、洋栖菜、甲壳素、壳聚糖) 后再烘干制成生物载体铜的除藻剂, 需经 3 天后, 原甲藻去除率方可达到 75%。虽经不少专家努力研究, 但 Cu^{+2} 破坏近海生态系统和成本高的问题仍未得到彻底解决。为此, 科学家们着手寻找一种易分解、残留量低的药剂。1982 年, 富田用电解海水方法产生的次氯酸去杀灭赤潮生物, 它的缺点是难以用于大面积赤潮的治理上。1989 年, 村田、神田等人进行了过氧化氢杀灭赤潮生物研究, 也因为药剂费用高和其用量过大等问题也难以用于海洋赤潮治理上。法国用臭氧气浮去除水厂丝状硅藻 40%、鞭毛裸藻 80%, 由于设备庞大, 也难用于海洋赤潮治理上。过氧化氢和臭氧药剂具有易分解、无污染等特点, 唯一缺点是它们均处于实验室研究阶段。

目前, 有不少人从事研究有机除藻药剂工作。1998 年藤正研制成 $\text{C}^8\text{—C}^{16}$ 脂肪胺的除藻剂。1990 年 原等研究成 $\text{C}^5\text{—C}^{24}$ 的烷基香芹酮酸或其衍生物的有机物除藻药剂, 在 1m^2 表面上要投撒 0.1~2g 药剂方可消除赤潮, 有机除藻药剂用量也不少。药剂杀灭藻具有操作简单和用量比凝聚(絮凝)法的用量较少等优点。但它对环境生态造成再次污染、对非赤潮生物的负面影响及成本等方面存在诸多问题, 难以直接用在海洋赤潮治理上。因此, 人们很少关注化学方法治理赤潮的研究工作。

通常采用 CT 值来衡量灭活赤潮微生物的强度, 评价杀灭细菌或者去除浮游生物的性能。常规方法的杀灭或凝聚(絮凝)时间 T 在 20min(ISO 标准) 以上, 其药剂或凝聚剂浓度 C 在几 $\text{mg/l}\sim$ 几千 mg/l , 根据药剂、凝聚剂种类差异均有一个阈值浓

度。由于受海浪冲打作用, 如何实现在 20min 后也能保持海面上的药剂、凝聚剂的去除赤潮生物阈值浓度, 是研究治理赤潮方法的人们急待解决的问题。

由于赤潮发生区域大, 又受海洋动力学、海洋环境和海洋经济可持续发展的制约, 一般杀灭微生物的方法(或药剂) 都不能满足治理海洋赤潮要求。它们往往在微宇宙试验中都是有效的、成功的, 而一旦用在治理海洋赤潮上, 都很难解决海洋动力学的影响和满足海洋环境及其可持续发展的要求。为此 Donald M. Anderson、俞志明等国内外有关学者专家们陆续对治理赤潮的方法提出了一些相似标准。考虑到海洋动力学、海洋可持续发展及科学技术进步, 应加以修订增补后提出以下 6 条标准: (1) 在低药剂浓度条件下杀灭赤潮生物; (2) 药剂能自身分解成无害物质, 无残留物, 同时又能分解赤潮生物分泌的毒素及其尸体产生的硫化氢、氨、甲烷等有害物质, 恢复被赤潮消耗掉的含氧量以及净化被其污染的海水; (3) 杀灭赤潮生物时间要短, 要在海浪冲击稀释药剂浓度不低于杀灭赤潮生物浓度阈值前就能完成杀灭赤潮生物; (4) 对非赤潮生物不产生负面影响, 不对海洋形成新的污染; (5) 易取得, 易操作, 成本低廉; (6) 生产药剂过程应是清洁生产, 无污染, 无废料和附加产物。

三、羟基及其致死赤潮生物的生化过程

1. 羟基及其等离子体反应过程

羟基 $[\text{OH}^\cdot]$ (hydroxyl radical) 是自然界存在着的一种原子团物质, 是具有极强氧化能力的天然物质。羟基是氢氧原子组成的原子团簇物质, 它是氧和水(或者氢) 在外加(天然或人工) 条件下反应生成的, 是净化自然界的有效的绿色药剂。它是能满足上述治理赤潮方法的 6 条标准的理想方法。

羟基及其它活性自由基产生的等离子体反应过程是极复杂的连锁反应。 H_2O 分子和 O_2 分子在强电场中受到高速电子(电子平均能 $T_e > 13\text{eV}$) 强烈的激励后产生大量的 $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{HO}_2^\cdot$ 、 O_3 及 $\text{HO}_2^\cdot$ 、 $\text{O}_3\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{O}_3^\cdot$ 、 $\text{HO}_3^\cdot$ 、 $\text{O}_2^\cdot$ 、 $\text{OH}^\cdot$ 、 H_2O_2 等活性粒子。生成羟基的等离子体反应过程是极复杂的连锁反应, 等离子体中的 $\text{HO}_2^\cdot$ 同 O_3 反应生成 $\text{OH}^\cdot$; 另一条反应过程是从产生 $\text{OH}^\cdot$ 经由与 $\text{O}_3\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{HO}_2^\cdot$ 、 $\text{O}_2^\cdot$ 、 $\text{O}_3^\cdot$ 、 $\text{HO}_3^\cdot$ 等反应后再度发生 $\text{OH}^\cdot$ 的连锁反应系。羟基自由基具有独特的性质: 极强的氧化性能($E_0 = +2.80\text{V}$), 与氟(F_2) 的氧化能力($E_0 = +2.87\text{V}$) 基本相当; 参与的化学反应是属于游离基反应, 所以化学反应速度极快; 剩余羟基最终生成物是 $\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 羟基致死赤潮生物的生化过程

羟基致死赤潮生物的过程如下。

(1) 脂质过氧化。赤潮生物的基本结构和功能单位是细胞, 细胞的薄膜(细胞膜、生物膜)的厚度为4~7nm, 它把细胞内含物与环境隔开, 生物膜主要由蛋白质(包括酶)、脂质(主要是磷脂)、多糖类组成。而磷脂中主要是磷酸甘油酯(phosphoglycerides)。甘油磷脂分子中一般含有饱和与不饱和脂肪酸各一分子, 不饱和脂肪酸通常与甘油的第二个碳原子羟基结合。这种结构在强氧化剂——羟基的作用下容易发生脂键断裂、不饱和的脂肪酸碳链断裂等一系列反应。羟基把其中的不饱和键氧化, 将甘油磷脂分解出来的羧酸脱羧生成 CO_2 、 H_2O 。细胞膜脂的过氧化导致膜的破碎, 使细胞内含物外泄, 致使细胞死亡。

(2) 氨基酸氧化分解。蛋白质由氨基酸组成, 通过氨基酸的肽键连接, 是维持生命功能的最重要物质。羟基可以使氨基酸氧化分解; 同样, 羟基可以使肽键断裂, 使蛋白质变性。还有些氨基酸带有巯基活生基团(-SH), 它形成的二硫键是蛋白质维持构象的重要化学键; 而羟基自由基使二硫键氧化断裂, 改变了蛋白质的空间构象, 导致蛋白质变性或酶失去活性, 使生命活动终止。

(3) 脱氧核糖核酸(DNA)链断裂。脱氧核糖核酸是赤潮生物体内重要的大分子, 也是生物体重要的遗传物质, 羟基自由基与DNA结合形成DNA加合物(DNA Adducts), 是DNA的早期损伤, 导致DNA结构的碱基置换、碱基丢失、链断裂等变化。DNA分子中碱基或糖及磷酸受到羟基攻击后形成化学性损伤。羟基主要攻击腺嘌呤(A)和鸟嘌呤(G)的 C_8 和嘧啶碱基的5、6位双键。DNA受到羟基攻击后发生直接损伤, 影响了DNA结构和功能, 导致细胞死亡。

四、羟基及其药剂制取方法

羟基自由基 $[\text{OH}^\cdot]$ 是由氢和氧原子组成。如何把水和氧解离成高浓度的活性原子或原子团簇, 进而在原子、分子尺度上, 按预先设计的模型操作、加工成新分子——羟基, 用单分子工程加工羟基, 是具有深刻科学内涵的课题。

水分子、氧分子的化学键能分别为5.0eV、5.3eV, 它们的电离能量分别为12.6eV、12.5eV。由于采用电流脉冲微放电激励 H_2O 分子和 O_2 分子, 只有电子的激励能量大于其电离能时, 方可能生成大量的加工羟基必需的基础原料——原子、原子团簇等。只有电子从强电场取得能量大于13eV时, 方能把 H_2O 、 O_2 解离成高浓度的原子、原子团簇, 实现在分子、原子层次上操作、加工成羟基。一次加工羟基浓度就能达到20% (wt), 解决了用单分子化学合成高密度(高浓度)新物质、新分子的难题, 从而

使高浓度羟基药剂生产工程化成为可能。羟基自由基是不能长时间稳定存在的, 如何在极短时间内有效溶解于海水, 制成高浓度羟基药剂(>8ppm), 成为另一个研究的焦点。为此要研究以下基础理论与方法问题。

1. 取得高能电子方法

制取羟基的理想方法是用气体电离放电手段。现有的直流高电压、脉冲高电压电晕放电以及介质阻挡放电和低气压辉光放电等方法电离气体, 均因折合电场强度 E/n 低于100Td(E 为电场强度, n 为气体浓度, Td为折合电场强度单位, $1\text{Td}=10^{-17}\text{V}\cdot\text{cm}^3$), 放电电场中电子具有的能量 T_e 低于5eV, 难以实现大量解离 O_2 、 H_2O 分子。只有强电场($E/n\geq 400\text{Td}$)电离放电, 电场中电子具有能量达到8eV以上, 甚至大于13eV, 才有可能实现高密度解离 O_2 、 H_2O 成为高浓度活性粒子, 在原子、分子层次上加工高浓度羟基。

以氧分子分解为例。从 O_2 分子的激励跃迁过程可知, 只有电子具有能量达到8.4eV以上时, 氧分子才能激励到 $\text{B}^3\Sigma_u^-$ 的高能级上, 使氧分子分解成激发态、基态的氧原子 $\text{O}(^1\text{D})$ 、 $\text{O}(^3\text{P})$ 。激励分解时间约为2ns左右, 其寿命分别为10ns、40μs左右。单分子加工羟基过程是在40μs时间以内完成, 这就能保证加工羟基药剂的时间控制在2s左右。

电子从放电电场取得的能量几乎全部传递给氧和水分子。等离子体里的电子从外加电场取得的平均能量大小取决于放电电场强度和气体浓度。放电电场里的电子能量是按麦克斯韦规律分布的, 只有放电电场的等离子体中具有>8.4eV的电子占有率增大, 才能使更多的氧气分子激励到 $\text{B}^3\Sigma_u^-$, 同时具有<8.4eV的电子占有率方能大幅度减少; 而只有强电离放电才能使大于8.4eV的电子占有率大幅度增加, 电子浓度将达到 $10^{17}/\text{cm}^3$ 左右。强电离放电可使多数电子从电场获得的能量大于13eV, 足以使 H_2O 、 O_2 电离分解成原子、原子团簇等大量活性粒子, 为加工羟基提供丰富的原材料。

2. 羟基溶解方法

羟基溶解过程是一个复杂过程。它与羟基的反应速率、热力学分布以及催化分解等参数有关。羟基溶解时应遵守亨利(Henry's)定律。为了取得高的水溶液羟基平衡浓度(又称饱和浓度、最大浓度), 只有提高气相羟基浓度(气相羟基分压)、降低水溶液温度。在稳定的气液溶解过程中, 羟基水溶液药剂的平衡浓度与溶液的温度、溶质羟基在气相中分压、气液比等参数有关。可通过增大羟基气液相传质速率扩大其气液接触面积、提高气相中羟基浓度(增大羟基分压)等方法来提高羟基溶解速度, 促使羟基有效溶解于水。为了取得高浓度的羟基水溶液, 可采用高浓度的羟基产生装置, 其羟基浓度在20% (wt)以上; 另一个关键难题是如何把羟基快速、

有效地溶解于水中,因此传质效率成为获得高浓度羟基药剂的关键问题。

3. 羟基药剂及其杀灭赤潮生物的试验

H₂O 和 O₂ 分子在羟基产生器件中加工成羟基自由基等活性粒子,目前可以得到羟基自由基浓度大于 20% (wt)。通过气液溶解成羟基药剂,加工药剂时间仅在 1s 左右,其溶解过程的传质效率高达 98% 以上。羟基药剂浓度达到 10ppm 以上。羟基药剂通过喷嘴均匀喷洒在水面上。由于海洋赤潮生物具有趋光性质,杀菌灭藻主要过程是在水面上进行,即使药剂稀释 8 倍时,也能满足杀菌灭藻药剂浓度阈值。

近期大连海事大学环境工程研究所做了羟基药剂杀灭藻的实验研究,在 10s 以内其羟基药剂浓度为 1.1ppm 时,金藻全部致死,致伤浓度为 0.7ppm;扁藻致死浓度为 0.9ppm,致伤浓度为 0.6ppm;盐藻致死浓度为 0.8ppm,致伤浓度为 0.5ppm。上述实验表明,羟基致死藻类的阈值在 1ppm 左右。该法基本上保证了药剂在受海浪冲击稀释到杀灭藻类浓度阈值前就能完成杀灭藻类目的。羟基同时又可以杀灭赤潮中细菌、灭活病毒,分解赤潮生物分泌的毒素及赤潮生物尸体产生的 HS、NH₃、CH₄ 等有害物质成为 H₂O、O₂、CO₂ 和无机盐等无害物质,净化了受赤潮污染的海水。

通常用生物的比表面积值[生物表面积/生物体积(或者是重量)]表征水生物受药剂伤害程度。小的鱼虾与大的赤潮生物的比表面积比值至少相差 20 倍以上。也就是说,能致死赤潮生物的药剂浓度,对小鱼虾来说,伤害程度减弱 20 倍以上,即使羟基浓度为 2ppm 时,也远离了致伤小鱼、虾米的药剂浓度,对较大型鱼、虾等生物毫无伤害,何况鱼虾等生物也会自动远离赤潮形成的污染区域。在药剂投放 20min 后,或者在离海面 1m 以下深海的羟基药剂浓度均低于 0.1mg/l 以下,对海洋浮游生物也构不成任何负面影响。羟基对鱼的伤害程度试验表明,尼罗罗非鱼(长为 8cm)、红鲤鱼(长为 3cm)在羟基浓度为 4ppm 的水溶液中生存 2h 后进行检测,均没有发现任何伤害,2 个月后与对照组相比,也无差异。

上述的试验结果均表明,羟基治理赤潮是可行的、有效的理想新方法,它具有低药剂浓度的快速杀菌灭藻、无残留物、不对非赤潮生物造成伤害等特点。加工羟基药剂也不存在任何污染、不产生任何废料和附加物、不用催化剂等,是一个极为清洁的生产加工过程。

(略去参考文献中文 12 篇,外文 19 篇)

(责任编辑 王宏章)

(上接第 42 页)

存的关系,培养学生的生态、环保意识,使学生充分认识到自然资源不足和环境容量的有限性,树立“新资源观”,进而激发学生的创新意识,培养学生的创新能力,为学生未来从事可持续发展的事业打下坚实的基础。

4. 确立创新教育观,培养学生创新能力 知识经济是创新经济。它通过知识的不断创新,来推动经济的发展。这就要求在推动创新教育时,不能停留于方法、招式的加减,而必须是教育目标、教育内容和人才培养模式的全方位改革。

教育目标的实现及教学内容的实施,必须通过教学来完成。教学中除了要根据实际情况因材施教、启发学生的思维外,尤其要注意激发学生的兴趣和好奇心,培养学生的问题意识,使学生积极、主动地获得知识,提高探究能力。在上述过程中,要依据学生认知的基本规律,利用多种教学媒体和教学手段,使其有机组合,整合课程内容,改变传统的以书本为知识唯一载体的状况,实现由传授知识的教学观向引导学生自主学习的教学观的转变。教学过程中,要为学生思考、探索、发现和创新提供丰富的多样化的知识背景;鼓励学生独立思考、敢于质疑;提倡群体通过合作,进行研究性学习;允许探索中的错误,不求全责备,为学生的创新提供宽容的环境。真正构建以学习者为中心、以学生自主活动为

基础的新型教学模式。

在教学评价中,要尤其关注学生的能力、个性和全面发展方面的情况;要采用多元化的评价指标,考察学生的综合素质,以便发现和发展学生多方面的潜能。

通过包括上述 4 个方面的创新式的人才培养模式,可以使我国的基础教育走上优质高效的发展轨道,从而“使每个人能借助于青年时代所受的教育,形成一种独立自主的、富有批判精神的思想意识,并提高自己的判断能力,以便在人生的各种不同境遇情况下能自主认定自己应该做的事情。”^[14]

参考文献

- [1][3][12][13][14] 国际 21 世纪教育委员会向联合国教科文组织提交的、报告:教育——财富蕴藏其中. 教育科学出版社,1996,83、75-78、35、85
- [2][4][5][8][10] 美国科学促进协会. 面向全体美国人的科学. 科学普及出版社,2001,1、3、189、190、177
- [6] 中国驻纽约领事馆教育组. 纽约三所重点中学教育面面观. 中国考试,2001(12),58
- [7] 王道俊,王汉澜. 教育学. 人民教育出版社
- [9][美] 国家研究理事会. 国家科学教育标准. 科学技术文献出版社,1999,56
- [11] 金振蓉. 杨振宁谈百年科技发展与教育改革. 光明日报,2000-9-25

(责任编辑 蔡德诚)