

羟基对赤潮生物的光合色素作用实验

白希尧, 白敏药, 杨 波, 张芝涛

(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)

摘要:羟基药剂具有氧化力极强、杀灭微生物的生化反应速度极快的特性。在容积 1.8 m^3 的水槽里进行了羟基对微藻的光合色素影响的中宇宙规模实验。羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时, 微生物的叶绿素 a、b 含量均低于检测方法的最低限值, 其衰减率为 100%, 类胡萝卜素衰减率为 92.3%, 脱镁叶绿素增加了 15.05 倍。实验数据表明, 羟基药剂将是治理赤潮的绿色有效方法。

关键词: 羟基药剂; 赤潮微生物; 叶绿素; 类胡萝卜素; 衰减率

中图分类号: X171.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096 (2006) 11-0005-04

早在 60 年代, 美国在佛罗里达进行了治理赤潮的实验研究, 前后用硫酸铜等 4 700 种化学药剂进行了杀灭赤潮生物的实验。1997 年 Donald 等^[1]却认为只有很少药剂有效。有效的药剂也存在药剂量过大和对非赤潮生物及海洋环境的长期负面影响, 从此, 科学工作者很少关注化学药剂治理赤潮的研究。现在国际上公认的一种方法是撒播黏土法^[2,3], 用黏土微粒与赤潮生物的絮凝作用去除生物。1996 年朝鲜用 $6 \times 10^4\text{ t}$ 黏土治理大约 100 km^2 海域的赤潮^[2]。黏土用量太大了, 为此不少科学家开始研究黏土改性, 1999 年俞志明等^[4]进行了黏土微粒表面改性研究, 提高了黏土对赤潮生物絮凝力, 黏土用量降低了。1999 年孙晓霞等^[5]在黏土表面引入 MMH 后提高了对异弯藻 (*Heterosigma akashiwo*) 和新月菱形藻 (*Nitzschia closterium*) 的去除率。到目前为止, 国内外提出几十种治理赤潮方法, 几千种除藻药剂, 这些方法及其药剂还处于实验研究阶段^[1~3]。为此科学工作者们正在积极地着手解决治理赤潮源头的新方法及其药剂。

中国 2001 年在渤海、东海发生世界上罕见的几千 km^2 的特大赤潮^[6]。由此可见, 中国的赤潮问题已不容忽视, 达到相当严重的程度。威胁着沿海海洋经济的可持续发展的基础和社会安定。治理赤潮灾害研究成为支持中国社会经济可持续快速发展的重

要课题之一, 也是科学家们面临要解决的问题。

羟基[OH]是治理赤潮有效、可行、无污染的方法^[3]。羟基具有极强的氧化性能, 药剂用量低; 它与赤潮生物的生化反应属于游离基反应, 杀灭赤潮生物的生化反应速度极快; 残余羟基最终生成物是 O_2 、 H_2O , 不存在有毒残留物, 有效解决了海洋动力学冲击稀释药剂及其长期危害非赤潮生物的疑难问题, 此法又能修复被赤潮污染的海水; 赤潮生物被羟基分解成 CO_2 、 H_2O 以及微量无机盐等无害物质; 以 O_2 、 H_2O 为原料, 用强电离放电方法进行在分子、原子层次上加工 OH, 它是一种清洁生产过程, 无残留物, 无废料和附加产物^[3,7]。光合色素是浮游植物生物主要指标, 是赤潮生物增殖和扩生的能量来源。为此, 作者进行了羟基对赤潮生物的光合色素影响强度的研究。

收稿日期: 2004-02-10; 修回日期: 2004-05-10

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

作者简介: 白希尧(1935-), 男, 鞍山岫岩人, 教授, 研究方向: 环境科学与等离子体物理, E-mail:hjs@dlnu.edu.cn

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验用的海水是取自辽宁省水产研究所供应的大连星海湾过滤海水。实验用的藻种由青岛海洋大学水产学院藻种库提供,有米舍裸甲藻(*Gymnodinium mikimotoi*)、小球藻(*Chlorella sp.*)、亚心形扁藻(*Platymonas subcordiformis*)、角毛藻(*Chaetoceros lorenzianus*)等。

实验用 $\text{OH}^\cdot$ 药剂是由羟基溶液药剂产生装置^[3]以 O_2 、 H_2O 为原料加工而成,其羟基质量浓度达到 8.2 mg/L。根据实验需要,采用喷淋羟基药剂方法来配制实验海水中的羟基质量浓度。

1.2 实验方法

藻种使用前经分离、纯化后,在 XYZ-250D 型震荡数显光照培养箱中进行培养,培养液采用 F/2 培养盐配方。藻种培养条件为 $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, pH 值为 7.2,光照强度为 2 600 lx,光照周期为 10:14。把裸甲藻等富集到 10^5 个/mL 数量级以后放入实验槽中。制成的 $\text{OH}^\cdot$ 溶液药剂喷淋在槽内的水面上。在离水面 0.2 m 深度层上,再分别在槽中心点及离四角的对角线 0.1 m 地方共取 5 个样,以其平均值表征实验结果。实验槽容积为 1.8 m^3 。用间歇喷淋方法来改变海水中 $\text{OH}^\cdot$ 浓度。海洋微藻的杀灭效果是在显微镜下用血球计数板直接计数,光合色素测定方法是按海洋监测规范(GB17378.7-1998)的分光光度法进行。采用羟基质量浓度测试仪测定海水中羟基质量浓度。羟基溶于水中的等离子体化学反应过程是极其复杂的连锁反应,系统以产生 $\text{OH}^\cdot$ 为主,还有 $\text{HO}_2^\cdot$ 、 $\text{HO}^\cdot$ 、 O_3 、 $\text{O}_3^\cdot$ 、 $\text{O}_3\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{O}_2^\cdot$ 、 H_2O_2 、 $\text{HO}_3^\cdot$ 等活性粒子,把后者以其氧化力折算成 $\text{OH}^\cdot$ 的质量浓度。

2 结果与讨论

实验海水中的裸甲藻、小球藻、扁藻、角毛藻等经富集培养密度分别达到 0.89×10^4 、 1.21×10^4 、 0.62×10^4 、 0.12×10^4 个/mL,微藻总密度为 2.84×10^4 个/mL。采用喷淋方法改变实验海水中 $\text{OH}^\cdot$ 浓度,分别在 0、0.12、0.24、0.35、0.45、0.55 和 0.68 mg/L 等 7 个羟基质量浓度上测试微藻生物的叶绿素 a、b 的衰减率、类胡萝卜素衰减率和脱镁叶绿素增加倍数。

2.1 羟基对叶绿素 a 的影响

由于羟基溶液具有强烈的氧化脱色作用,致使海

洋微藻的光合色素脱色,无法进行光合合成,即使在适宜生长的环境中也很快死去,为此进行羟基对叶绿素影响实验。羟基浓度对叶绿素 a 衰减率影响关系如图 1 所示。图中曲线表明羟基抑制了叶绿素 a 的增长,当羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时,叶绿素 a 质量浓度从 $15.39 \mu\text{g/L}$ 减少到低于检测方法的最低限,可以认为叶绿素 a 被完全分解,其衰减率达到 100%。实验数据表明了叶绿素 a 易受羟基攻击,这是因为它是由单、双键交替不饱和结构组成的,羟基能使其发生氧化、断裂、变构和分解等生化反应。由于叶绿素 a 是微藻最重要的光合色素,当羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时,也足以分别致死微藻、细菌达 98%、100%。

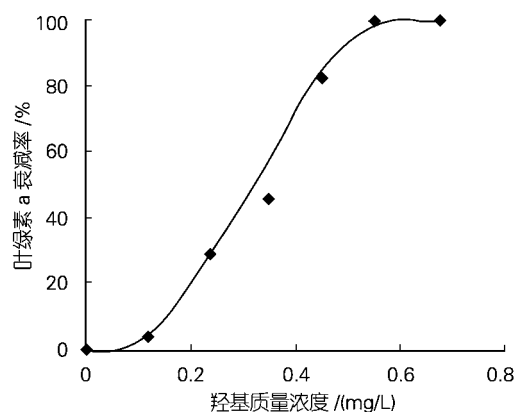


图 1 羟基质量浓度与叶绿素 a 衰减关系曲线

Fig.1 Hydroxyl ratio concentration vs. attenuation efficiency of Chl-a

从图 1 可知,羟基质量浓度在 0.1~0.5 mg/L 时,叶绿素 a 曲线变化率最大。叶绿素 a 的衰减率随着羟基浓度增加而增大,曲线拐点为 0.55 mg/L。

2.2 羟基对叶绿素 b 的影响

叶绿素 b 是微藻表观色素,是主要辅助色素。由于叶绿素 b 是由多键和单键交替的不饱和结构,极易受羟基氧化、分解。其实际结果如图 2 所示。

从图 2 可见,羟基对叶绿素 b 的影响规律基本上与羟基对叶绿素 a 作用规律相似,随着羟基质量浓度增加叶绿素 b 衰减率也在增加;当羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时,叶绿素 b 浓度从 $17.05 \mu\text{g/L}$ 减少到低于检测方法的最低限值,可以认为叶绿素 b 被完全分解掉,衰减率达到 100%。

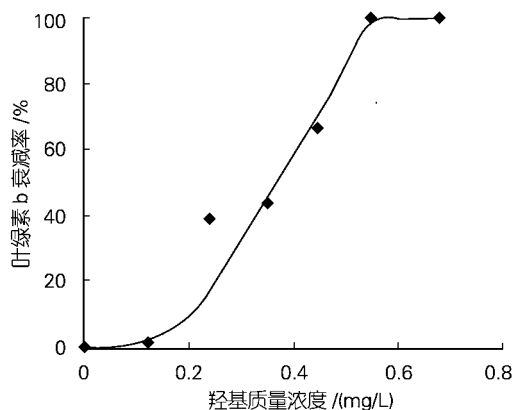


图2 羟基质量浓度与叶绿素 b 衰减率关系曲线
Fig.2 Hydroxyl ratio concentration vs. attenuation efficiency of Chl-b

2.3 羟基对类胡萝卜素的影响

类胡萝卜素是微藻的重要辅助色素,含有 11 个双键的不饱和物质,也同样易于被羟基氧化、分解。其实验结果如图 3 所示。

从图中曲线可见,羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时,类胡萝卜素质量浓度从 13.70 $\mu\text{g/L}$ 减低至 1.06 $\mu\text{g/L}$,衰减率为 92.3%。从图 3 可知,羟基质量浓度在 0.25~0.45 mg/L 时,类胡萝卜素变化曲率最大。可见羟基对类胡萝卜素浓度影响是十分明显的。

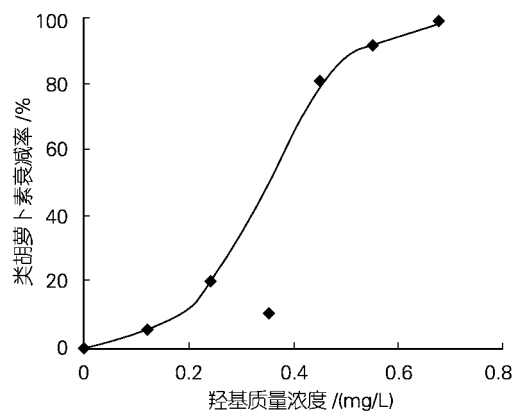


图3 羟基质量浓度对类胡萝卜素衰减率关系曲线
Fig.3 Hydroxyl ratio concentration vs. attenuation efficiency of carotenoid

2.4 羟基对脱镁叶绿素的影响

羟基质量浓度对微藻的脱镁叶绿素影响如图 4 所示。羟基质量浓度在 0.25~0.45 mg/L 区间内,其曲线变化速率最大,脱镁叶绿素质量浓度从 17.63 $\mu\text{g/L}$ 增加到 282.97 $\mu\text{g/L}$,增加了 15.05 倍。实验数据表明,脱镁叶绿素也极易被羟基氧化、分解。羟基对脱镁叶绿素影响规律类似羟基对类胡萝卜素影响规律,它们在羟基质量浓度为 0.35~0.45 mg/L 范围内,类胡萝卜素、脱镁叶绿素的浓度发生突变。

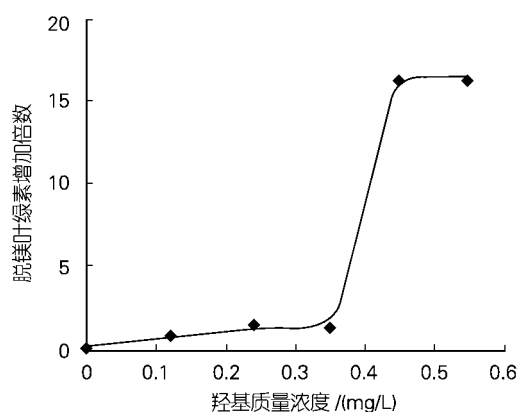


图4 羟基质量浓度对脱镁叶绿素的关系曲线
Fig.4 Hydroxyl ratio concentration vs. phaeophytin

3 结论

羟基自由基具有氧化力强、生化反应速度极快的特性,羟基溶液是治理赤潮的理想绿色药剂,在中宇宙规模实验取得的数据证明了这一点。当羟基质量浓度达到 0.55 mg/L 时,微藻生物的叶绿素 a、b 的含量均低于检测方法的最低限,叶绿素 a、b 衰减率达到了 100%;类胡萝卜素减少了 92.3%;脱镁叶绿素增加了 15.05 倍。此时微藻生物的生化反应发生激烈的变化,导致微藻致死率达到 98%以上,满足了治理赤潮的要求。若把羟基质量浓度提高到 0.68 mg/L 时,微藻致死率达到 100%。中宇宙的实验数据表明了羟基药剂杀灭赤潮微生物是可行的。

参考文献:

- [1] Donald M A. Turning back the red tide [J]. *Nature*,1997,38: 613-614.

- [2] 周名江,朱明远,张经.中国赤潮的发生趋势和研究进展[J]. 生命科学,2001,13(2):54-59.
- [3] 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):26-32.
- [4] 俞志明,宋秀贤,张波,等.黏土表面改性对赤潮生物的絮凝作用机制研究[J].科学通报,1999,44(3):65-69.
- [5] 孙晓霞,宋秀贤,张波,等.黏土-MMH 体系对赤潮生物的絮凝作用机制研究[J].海洋科学, 1999,23(2):47-49.
- [6] 国家海洋局.海洋赤潮[R]. 2001 年中国海洋环境质量公报, 2002,12-13.
- [7] BAI Xi-yao,ZHAN Zhi-tao,BAI Min-dong. Research situation and progress of non-equilibrium plasma chemistry[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002,47(7): 529-530.

Experiment of hydroxyl radical treating the photopigments of red tide organisms

BAI Xi-yao, BAI Min-di, YANG Bo, ZHANG Zhi-tao

(Department of Physics of Dalian Maritime University, Key Laboratory of Strong Electric-field Ionization Discharge in Liaoning Province, Dalian 116026 ,China)

Received: Feb.,10,2004

Key words: hydroxyl radical; microorganisms of red tide; chlorophyll; carotenoid; attenuation rate

Abstract: Hydroxyl radical has the characteristic of strong oxidation and a fast biochemical reaction rate of killing microorganisms. A pilot-scale experiment was carried out in a 1.8m³ water tanker to examine the effects of hydroxyl radical on the content of photopigments contained by microorganism's cells. As the ratio concentration of hydroxyl radical reached 0.55mg/L, the contents of chlorophyll a and chlorophyll b were both lower than the detection limit, with an attenuation rate of 100%; that of carotenoid decreased by 92.3%; while the content of phaeophytin increased by 15.05 times. These experimental data indicate that using hydroxyl radical will be a green and effective method to treat red tide.

(本文编辑：张培新)