

## 海上围隔羟基治理赤潮试验研究\*

白希尧 白敏冬 吕吉斌<sup>†</sup> 杨波 周晓见

(大连海事大学环境工程研究所 大连 116026)

<sup>†</sup>(海洋生态环境科学与工程国家海洋局重点实验室 青岛 266061)

**提要** 针对化学药剂和粘土絮凝法治理赤潮存在的问题,2002年8月在胶州湾近岸进行了海上围隔杀灭赤潮生物的试验。采用强电离放电的物理方法,将空气中O<sub>2</sub>和海水中的H<sub>2</sub>O电离分解成OH<sup>·</sup>等自由基,溶解到一部分海水中形成高浓度的羟基溶液,喷洒在围隔内水面上,其比值浓度为4.2mg/L。当海水中羟基浓度达到0.68mg/L时,赤潮生物叶绿素a含量低于检测的最低值。24h后检测杀死灰甲多甲藻、光甲多甲藻、多纹膝沟藻等33种赤潮生物,其致死率达99.8%,其中藻类孢子的致死率达100%,海水水质亦有明显的改善。试验结果表明,羟基溶液是目前治理赤潮可行的、有效的新方法。

**关键词** 赤潮生物,羟基溶液,围隔试验

**中图分类号** P593

2002年我国海域共发现赤潮79次,累计面积超过10000km<sup>2</sup>,大面积赤潮主要集中在东海、渤海和黄海的近海海域(国家海洋局,2002)<sup>1)</sup>。主要赤潮生物种类、总次数和累计面积比上一年有大幅度增加(国家海洋局,2002<sup>1)</sup>;张永山等,2003)。赤潮大面积频繁发生,对中国近岸海域环境造成了很大的污染,对世界范围内的海洋资源利用和海洋经济也造成了严重的负面影响(周名江等,2001)。

目前,国内外不少学者进行了大量药剂杀灭和絮凝方法治理赤潮的研究工作(Geoff, 2000; 赵玲等,2001; 曹西华等,2003),只有CuSO<sub>4</sub>药剂杀灭赤潮生物和粘土絮凝法在天然海域做了实验研究(Geoff,2000; Baker,1998; Shirota,1989)。现存在问题是:(1)药剂、絮凝剂用量过大,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吸附效应失效,重新浮游;(2)药剂或絮凝剂在海水中不能分解、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

20min—24h,导致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方法、几千种除藻药剂,大多处于实验室研究阶段,能真正付诸治理海洋赤潮的寥寥无几(Donald,1997)。

近期采用介质阻挡强电离放电的物理方法,将空气中的O<sub>2</sub>和海水电离分解成OH<sup>·</sup>、O<sub>2</sub><sup>·-</sup>、HO<sub>2</sub><sup>·</sup>等活性粒子,溶于一部分海水中,制成高浓度的羟基自由基(OH<sup>·</sup>)。OH<sup>·</sup>是进攻性最强的活性分子,能与所有的生物大分子、有机物发生各种不同的生化反应;OH<sup>·</sup>参与生化反应属于游离基反应,反应速率常数比其它的化学药剂高出9个数量级,反应时间约在1s内(白希尧等,2004;孙存普等,1999)。OH<sup>·</sup>能快速低浓度致死赤潮生物(白希尧等,2002;周晓见等,2002),最终将其尸体及病毒在海水中分解成无害物质(H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>以及无机盐等),且剩余OH<sup>·</sup>经20—40min后分解成H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>,有效地解决了海流、海浪冲击稀释药剂及其残留物危害非赤潮生物等疑难问题,对海洋环境和

\* 国家自然科学基金重点资助项目,600310001号;国家重大基础研究前期研究专项,2002CCC00900号。白希尧,教授, E-mail: mindong-bai@163.com

1) 国家海洋局,2002. 2001年中国海洋环境质量公报“海洋赤潮”. 12—13

收稿日期:2003-03-11, 收修改稿日期:2004-06-13

海洋生物不产生任何负面影响。

## 1 试验

### 1.1 试验条件

2002年8月14日在山东龙口市水产养殖公司的海产养殖区内,进行了海上围隔赤潮杀灭的试验。用聚乙烯膜加工成圆锥形围栏,围隔直径为1.1m,深度为2.3m,陆上温度为32℃,海水温度为24℃,pH值为8.7。

在围隔内加入营养盐,人工发生赤潮,实验时生物浓度达到 $13.82 \times 10^6/\text{ml}$ 。试验用杀灭赤潮生物的药剂是羟基自由基( $\text{OH}^\cdot$ )溶液,比值浓度为4.2mg/L。

### 1.2 试验流程

一部分海水通过过滤器被泵到管路中,其流速为1.5m/s。羟基产生单元是形成强电离放电的关键部件,进行 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的电离、离解,电荷交换等的等离子体化学反应,在分子层次上加工成 $\text{OH}^\cdot$ 等自由基。高浓度 $\text{OH}^\cdot$ 在气液溶解器中形成羟基溶液,并在气液分离器中进一步溶解,其传质效率可达98.8%,剩余 $\text{OH}^\cdot$ 由消除器分解。在管路中 $\text{OH}^\cdot$ 溶液的浓度为4.2mg/L,通过喷头均匀喷洒在试验围隔中的水面上,溶液喷洒流量为 $0.8\text{m}^3/\text{h}$ 。

### 1.3 试验方法

在围隔中大量发生赤潮生物后,进行杀灭实验。杀灭时将 $\text{OH}^\cdot$ 溶液均匀地喷洒在围隔内,加

药时间为30min,在围隔表面及1m、2m深度处取样,所取3个样的平均值表征试验结果。

杀灭效果检测方法: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;赤潮生物的叶绿素a用美国产YSI-6600-M型环境监测系统(Environmental monitoring system)在线检测; $\text{OH}^\cdot$ 浓度用电化学方法检测,并用苯甲酸荧光法校定。 $\text{OH}^\cdot$ 溶于水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,还存有 $\text{HO}_2^\cdot$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{HO}_3$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}_3\text{OH}^+$ 、 $\text{O}_2^\cdot$ 、 $\text{O}_3^\cdot$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 等活性粒子,其浓度根据它们的氧化力折算成 $\text{OH}^\cdot$ 的比值浓度(白希尧等,2002)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 杀灭赤潮生物试验

在围隔内喷洒比值浓度为4.2mg/L的 $\text{OH}^\cdot$ 溶液,30min围隔中海水的 $\text{OH}^\cdot$ 比值浓度达到0.68mg/L。在加入 $\text{OH}^\cdot$ 24h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。由表1可知,赤潮生物总数从 $13.8233 \times 10^6/\text{ml}$ 减少到 $0.028 \times 10^6/\text{ml}$ ,赤潮等生物致死率达到99.8%,其中有29种生物没有检测出来,致死率达到100%,只有新月菱形藻和茧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再生及重新繁殖等问题,在加入 $\text{OH}^\cdot$ 后,分别在48h、64h时检测赤潮生物生存状况,没有发现赤潮生物再繁殖现象,其生存总量与24h后测试结果没有变化。

表1 羟基杀灭围隔内赤潮生物的试验数据

Tab.1 Data for killing the red tide organisms using hydroxyl radical in enclosure

赤潮生物种类	杀灭前平均 浓度(cell/ml)	杀灭24h后平均 浓度(cell/ml)	致死率 (%)
灰甲多甲藻( <i>Peridinium pellucidum</i> )	3000	—	100
光甲多甲藻( <i>Peri. pallidum</i> )	2000	—	100
双脚多甲藻( <i>Peri. bipes</i> )	4000	—	100
多甲藻( <i>Peri. spp.</i> )	3000	—	100
五脚多甲藻( <i>Peri. quiquecorne</i> )	9300	—	100
多纹膝沟藻( <i>Gonyaulax polygramme</i> )	11300	—	100
三鳍原甲藻( <i>Prorocentrum tristinum</i> )	2000	—	100
环沟藻( <i>Gyrodinium sp.</i> )	9300	—	100
甲藻( <i>dinoflagellates</i> )	11300	—	100
洛氏角刺藻( <i>Chaetoceros lorenzianus</i> )	2835000	14000	99.5
弯角刺藻( <i>Ch. curvisetus</i> )	2646000	—	100

续表

赤潮生物种类	杀灭前平均 浓度 (cell/ml)	杀灭 24h 后平均 浓度 (cell/ml)	致死率 (%)
并基角刺藻 ( <i>Ch. decipiens</i> )	223000	—	100
圆柱角刺藻 ( <i>Ch. terres</i> )	63300	—	100
双突角刺藻 ( <i>Ch. Didymus</i> )	22000	—	100
角刺藻 ( <i>Ch. sp.</i> )	14000	—	100
窄隙角刺藻 ( <i>Ch. affinis</i> )	314600	—	100
拟菱形藻 ( <i>Nitzschia sp.</i> )	5786000	—	100
新月菱形藻 ( <i>Nitzschia closterium</i> )	60600	2000	96.7
日本星杆藻 ( <i>Asterionella japonica</i> )	601300	4000	99.3
茧形藻 ( <i>Amphiprora sp.</i> )	262000	8000	96.9
海链藻 ( <i>Thalassiosira sp.</i> )	153300	—	100
中肋骨条藻 ( <i>Skeletonema costatum</i> )	680000	—	100
扭鞘藻 ( <i>Streptothecca thamesis</i> )	8000	—	100
短弯角藻 ( <i>Eucampia zoodianus</i> )	4000	—	100
中华盒形藻 ( <i>Biddulphia sinensis</i> )	4000	—	100
斯氏根管藻 ( <i>Rhiz. stolterfothii</i> )	2000	—	100
中华半管藻 ( <i>Hemiaulus sinensis</i> )	4000	—	100
锥形斯氏藻 ( <i>Scrippsiella trochoidea</i> )	2000	—	100
亚力山大藻 ( <i>Alexandrium sp.</i> )	2000	—	100
膝沟藻孢子 ( <i>Gonyaulax cysts</i> )	2000	—	100
多甲藻孢子 ( <i>Prei. cysts</i> )	2000	—	100
总计	13823300	28000	99.8

注:—为未检出

### 2.2 OH<sup>·</sup>对叶绿素影响试验

由于羟基溶液具有强烈的氧化脱色作用,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会死去,为此进行OH<sup>·</sup>对叶绿素a影响试验。OH<sup>·</sup>对叶绿素a的含量影响关系如图1所示。试验曲线表明OH<sup>·</sup>分解叶绿素a,当OH<sup>·</sup>比值浓度达到0.68mg/L时,叶绿素a浓度减少到无法检出,可以认为羟基完全分

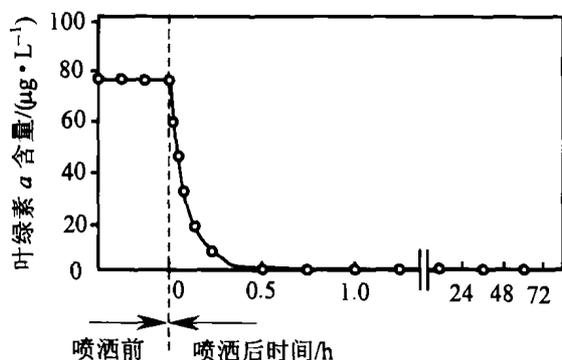


图1 羟基对叶绿素a的影响

Fig.1 Effect of hydroxyl radical on chlorophyll-a

解了叶绿素a。从图1曲线可见羟基作用10min后,就可以分解大部分叶绿素a;64h再检测叶绿素a含量,也同样没有检测出来。由此可知,OH<sup>·</sup>对叶绿素a影响与致死赤潮生物的效率是一致的。

### 2.3 OH<sup>·</sup>对海水水质影响的试验

OH<sup>·</sup>对海水水质影响效果明显,实验结果如表2所示。

表2 羟基对海水水质的影响实验数据

Tab.2 Data for the effect of hydroxyl radical on the seawater quality

测定项目	羟基溶液 (mg/L)	
	0	0.63
亚硝酸盐 (μg/L)	66.6	1.1
铵盐 (μg/L)	79.8	0.4
Zn (μg/L)	17.2	68.6
浊度	0.4	0.2

从表2实验数据可以看出,亚硝酸盐从

66.6 $\mu\text{g/L}$ 下降到 1.1 $\mu\text{g/L}$ , 仅存 1.65%, 而铵盐从 79.8 $\mu\text{g/L}$ 下降到 0.4 $\mu\text{g/L}$ , 仅存 0.5%。这是由于  $\text{OH}^-$  的强氧化性使亚硝酸盐和铵盐被氧化分解, 分解率分别为 98.35% 和 99.5%。而亚硝酸盐是对水生生物有毒害的物质, 尤其是亚硝酸盐可将铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白, 使之失去输送氧的能力, 所以  $\text{OH}^-$  处理后的水质在这方面有明显的改善。检测结果中 Zn 却增加 298.84%, Zn 是细胞中许多酶和蛋白质分子的活性中心原子,  $\text{OH}^-$  分解细胞后, 细胞内容物溢出, 这些 Zn 会浸润到水中。浊度下降 50%, 表明羟基对水的透明度有明显的改善。

### 3 结语

羟基自由基 [ $\text{OH}^\cdot$ ] 是自然界存在的, 它具有反应速度快、氧化能力强的特点, 是净化环境、治理污染的绿色溶液。作者以大自然中大量存在的海水和氧气为原料, 用强电离方法在分子、原子层次上加工成羟基水溶液, 比值浓度达到 4.2 $\text{mg/L}$  以上, 仅用 0.68 $\text{mg/L}$  左右比值浓度的羟基溶液就可以致死赤潮生物 99.8%;  $\text{OH}^\cdot$  又可以 100% 分解生物藻类的叶绿素及尸体成为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  和无机盐等无害物质。值得关注的是 0.68 $\text{mg/L}$  浓度的羟基溶液也能 100% 致死膝沟藻孢子、多甲藻孢子, 解决了一般药剂无法杀死孢子的难题。 $\text{OH}^\cdot$  不仅可使海水中溶氧量得以恢复, 还能明显的改善其它水质指标。试验数据表明, 羟基溶液成为治理赤潮、修复海洋环境的有效新方法。

**致谢** 试验研究过程中, 国家海洋局第一海洋研究所丁德文院士给予悉心指导, 并得到李瑞香研究员的热心帮助和大力支持, 谨致谢忱。

### 参 考 文 献

- 白希尧, 白敏冬, 周晓见, 2002. 羟基药剂治理赤潮研究. 自然杂志, 24(1): 1—9
- 白希尧, 白敏冬, 杨波等, 2004. 先进氧化技术研究进展. 自然杂志, 26(2): 69—73
- 曹西华, 俞志明, 2003. 季铵盐类化合物灭杀赤潮异弯藻的实验研究. 海洋与湖沼, 34(2): 201—207
- 孙存普, 张建中, 段绍瑾, 1999. 自由基生物学导论. 合肥: 中国科技大学出版社, 31—197
- 张永山, 吴玉霖, 邹景忠等, 2003. 胶州湾浮动弯角藻赤潮生消过程. 海洋与湖沼, 34(1): 55—61
- 赵玲, 尹平河, 李坤平等, 2001. 掺铜可溶玻璃微粒去除海洋原甲藻赤潮生物的研究. 海洋环境化学, 20(1): 7—10
- 周名江, 朱明远, 张经, 2001. 中国赤潮的发生趋势和研究进展. 生命科学, 13(2): 54—59
- 周晓见, 白敏冬, 邓淑芳等, 2002. 羟基药剂杀灭压载水单胞生物研究. 交通环保, 23(5): 1—3
- Baker B, 1998. Harmful algal blooms. Bio Science, 48: 12
- Donald M A, 1997. Turning back the harmful red tide. Nature, 388: 513—514
- Geoff R, 2000. From ballast to bouillabaisse. Science, 289: 241—242
- Shirota A, 1989. Biological Control of harmful algal in red tide. Int J Aquacult Fisheries Technol, 1: 195—210

## TREATMENT OF RED TIDE WITH HYDROXYL RADICALS IN ENCLOSURE EXPERIMENT

BAI Xi-Yao, BAI Min-Dong, Lü Ji-Bin<sup>†</sup>, YANG Bo, ZHOU Xiao-Jian

(Environmental Engineering Research Institute, Dalian Maritime University, Dalian, 116026)

<sup>†</sup>(Key Laboratory for the Environmental Science and Engineering of Ocean Ecology, State Ocean Administration of China, Qingdao, 266061)

**Abstract** At present, main methods for remediating red tide in the world are clay coagulation and CuSO<sub>4</sub> medication. However, problems are: (1) excess of toxicity coagulants or CuSO<sub>4</sub> medicament that would damage the ocean ecosystem; (2) their residuals that are hard to break up and harmful to other organisms; (3) long time process that takes 20min—24hours but is unable to apply in large-scale red tide in ocean.

The author tried to improve the remediation and studied a new method. With the physical method of strong dielectric barrier discharge, O<sub>2</sub> in air and H<sub>2</sub>O in seawater are ionized and decomposed into a large number of activated particles such as OH<sup>·</sup>, O<sub>2</sub><sup>·-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>·</sup>, HO<sub>3</sub><sup>·</sup> and so on, and then are dissolved into a part of seawater with the mass transfer efficiency of 98.8% to produce high dissolved hydroxyl radical (OH) concentration of 4.2mg/L. Hydroxyl radical, as the strongest activated particle, occurs all kinds of biochemistry reactions with big molecules of biology and organisms about 1.0s duration, which belong to a dissociative radical reaction as 10<sup>9</sup> times reaction rate as conventional medicament.

A special procedure based on the strong dielectric barrier discharge and plasma chemical reaction discussed above is designed. An enclosure experiment performed in a funnel-like polyethylene filmed parachute hanging in the sea surface in Jiaozhou Bay, Shandong Province, China. Highly dissolved hydroxyl radical is sprayed to the seawater from the enclosure to kill the red tide organisms. 31 kinds of red tide microorganisms in 6.0m<sup>3</sup> fencing are as follows: *Nitzschia* sp., *Chaetoceros lorenzianus*, *Ch. curvisetus*, *Skeletonema costatum*, *Asterionella japonica*, *Thalassiosira* sp., *Ch. affinis* and so on. As a result, when dissolved hydroxyl radical concentration is 0.68mg/L, the sum of red tide microorganisms decreased from  $11.74 \times 10^6$ /ml to  $0.028 \times 10^6$ /ml, and the killing efficiency reached to 99.89%. 27 kinds of red tide microorganism, such as *Ch. curvisetus*, *Nitzschia* sp., *Skeletonema costatum*, *Thalassiosira* sp. and so on, were reduced to the lowest limit of measure. Chlorophyll-*a* was very low beyond the test limit. In addition, hydroxyl radicals can improve the water quality of ocean by purification. Nitrite and ammonium salt decreased 197 times and 60 times respectively, COD reduced to 0, turbidity reduced by 50%, and DO was up to 77.2% due to the decomposition of the residual hydroxyl radicals. Further Bodies of red tide organism were decomposed into CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and inorganic salts. Therefore, killing of red tide organism using hydroxyl radicals is a "green" method leaving no any minus-effect to ocean environment and ocean biology.

**Key words** Red tide organisms, Hydroxyl radical, Enclosure experiment