

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第2期

Vol.33 No.2

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于人体健康风险的水污染事件污染物安全阈值研究 郑丙辉, 罗锦洪, 付青, 秦延文, 胡林林 (337)

基于人体健康风险的水污染事件遗传性致癌物安全浓度研究 罗锦洪, 郑丙辉, 付青, 黄民生 (342)

湿地水环境健康评价方法及案例分析 李玉凤, 刘红玉, 郝敬锋, 郑因, 曹晓 (346)

北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价 单保庆, 菅宇翔, 唐文忠, 张洪 (352)

漳卫南运河流域水质时空变化特征及其污染源识别 徐华山, 徐宗学, 唐芳芳, 于伟东, 程燕平 (359)

黄河三角洲浅层地下水化学特征及形成作用 安乐生, 赵全升, 叶思源, 刘贯群, 丁喜桂 (370)

沉积物扰动持续时间对悬浮物中磷形态数量分布的影响 李大鹏, 黄勇, 李勇, 潘杨 (379)

沉水植物生长期对沉积物和上覆水之间磷迁移的影响 王立志, 王国祥, 俞振飞, 周贝贝, 陈秋敏, 李振国 (385)

长寿湖表层沉积物氮磷和有机质污染特征及评价 卢少勇, 许梦爽, 金相灿, 黄国忠, 胡文 (393)

洪泽湖沉积物中营养盐和重金属的垂向分布特征研究 张文斌, 余辉 (399)

降雨对农家堆肥氮磷流失的影响及其面源污染风险分析 彭莉, 王莉玮, 杨志敏, 陈玉成, 乔俊婧, 赵中金 (407)

浅水湖泊水动力过程对藻型湖区水体生物光学特性的影响 刘笑菡, 冯龙庆, 张运林, 赵林林, 朱梦圆, 时志强, 殷燕, 丁艳青 (412)

基于半分析模型的太湖春季水体漫衰减系数 K_d (490) 估算及其遥感反演 刘忠华, 李云梅, 李瑞云, 吕恒, 檀静, 郭宇龙 (421)

基于 QAA 算法的巢湖悬浮物浓度反演研究 张红, 黄家柱, 李云梅, 徐伟凡, 刘忠华, 徐昕 (429)

好氧/厌氧潜流湿地结构工艺优化 李锋民, 单时, 李媛媛, 李扬, 王震宇 (436)

邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻活性氧自由基的影响 别聪聪, 李锋民, 李媛媛, 王震宇 (442)

Rac-及 S-异丙甲草胺对 2 种微藻毒性特征影响研究 蔡卫丹, 刘惠君, 方治国 (448)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究 白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈 (454)

天然菱铁矿改性及强化除砷研究 赵凯, 郭华明, 李媛, 任燕 (459)

零价铁降解 4-氯硝基苯动力学研究 廖娣劫, 杨琦, 李俊琦 (469)

水体中氧氟沙星的光化学降解研究 邵萌, 杨桂朋, 张洪海 (476)

阿替洛尔在硝酸根溶液中的光降解研究 季跃飞, 曾超, 孟翠, 杨曦, 高士祥 (481)

吡啶在紫外光辐射下的生物降解 方苗苗, 阎宁, 张永明 (488)

蜜环菌漆酶对蒽醌类染料的脱色条件优化 朱显峰, 秦仁炳, 余晨晨, 范书军 (495)

ϵ -聚赖氨酸生产废菌体对六价铬吸附影响的研究 曹玉娟, 张扬, 夏军, 徐虹, 冯小海 (499)

丝状菌污泥致密过程的强化条件研究 李志华, 孙玮, 姬晓琴, 王晓昌 (505)

亚硝化颗粒污泥对温度变化的响应特性研究 罗远玲, 杨朝晖, 徐峥勇, 周玲君, 黄毓, 肖勇, 曾光明, 汪理科 (511)

我国典型工程机械燃油消耗量及排放清单研究 李东玲, 吴焯, 周昱, 杜让, 傅立新 (518)

北京市 PM_{10} 自动监测网络优化研究 齐玲, 赵越, 谢绍东 (525)

道路绿化带对街道峡谷内污染物扩散的影响研究 徐伟嘉, 幸鸿, 余志 (532)

Fe^{II} (EDTA) 络合协同 RDB 去除 NO 废气效能及过程分析 陈浚, 杨宣, 於建明, 蒋轶锋, 陈建孟 (539)

UV-B 辐射对亚热带森林凋落叶氮、磷元素释放的影响 宋新章, 张慧玲, 江洪, 余树全 (545)

干热河谷林地燥红土固碳特征及“新固定”碳表观稳定性 唐国勇, 李昆, 孙永玉, 张春华 (551)

九龙江河口表层水体及沉积物中甲烷的分布和环境控制因素研究 郭莹莹, 陈坚, 尹希杰, 孙治雷, 邵长伟 (558)

秋季黄河口滨岸潮滩湿地系统 CH_4 通量特征及影响因素研究 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 孙文广 (565)

我国典型非木浆造纸二噁英排放研究 王志芳, 丁琼, 王开祥, 吴昌敏, 曲云欢, 赵晓冬 (574)

典型电器工业区河涌沉积物中的多溴联苯醚空间和垂直分布 邱孟德, 邓代永, 余乐洹, 孙国萍, 麦碧娴, 许玫英 (580)

电子废物拆解区农业土壤中多氯联苯的污染特征 王学彤, 李元成, 张媛, 缪绎, 孙阳昭, 吴明红, 盛国英, 傅家谟 (587)

北京科教园区绿地土壤中多环芳烃的残留特征与潜在风险 彭驰, 王美娥, 欧阳志云, 焦文涛, 陈卫平 (592)

上海城市样带土壤重金属空间变异特征及污染评价 柳云龙, 章立佳, 韩晓非, 庄腾飞, 施振香, 卢小遮 (599)

海河流域北部地区河流沉积物重金属的生态风险评价 尚林源, 孙然好, 王赵明, 汲玉河, 陈利顶 (606)

三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价 王业春, 雷波, 杨三明, 张晟 (612)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中细菌群落结构分析 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝健, 蔡明山, 许燕滨, 占星星 (618)

大庆聚驱后油藏内源微生物群落结构解析与分布特征研究 赵玲侠, 高配科, 曹美娜, 高梦黎, 李国强, 朱旭东, 马挺 (625)

不同碳源刺激对老化污染土壤中 PAHs 降解研究 尹春芹, 蒋新, 王芳, 王聪颖 (633)

应用电致化学发光分子探针技术对微小原甲藻的检测 朱霞, 甄毓, 米铁柱, 于志刚, 池振明, 路兴岚 (640)

软骨藻酸直接竞争 ELISA 方法的建立及优化 王茜, 程金平, 高利利, 董宇, 席磊 (647)

固相萃取-高效液相色谱法同时测定水体中的 10 种磺胺类抗生素 洪蕾洁, 石璐, 张亚雷, 周雪飞, 朱洪光, 林双双 (652)

五氟酚对 HeLa 细胞毒性及 DNA 损伤的研究 金帮明, 王辅明, 熊力, 张晓峰, 刘堰 (658)

建筑陶瓷碳计量与优化模型研究 彭军霞, 赵宇波, 焦丽华, 曾路, 郑为民 (665)

《环境科学》征订启事 (447) 《环境科学》征稿简则 (475) 信息 (524, 586, 605, 624)

羟基自由基致死船舶压载水海洋有害生物研究

白敏冬, 张拿慧, 张芝涛, 陈操, 孟祥盈

(大连海事大学环境工程研究所高气压强电场电离放电辽宁省重点实验室, 大连 116026)

摘要: 利用大气压强电场电离放电的物理方法, 将空气中的 O_2 和海水中 H_2O (气态) 电离、离解生成羟基自由基 ($\cdot OH$) 等氧活性粒子, 溶于部分压载水中形成高浓度羟基溶液, 再注入到输运压载水的主管路中, 实现在输送压载水的过程中快速致死海洋有害生物和病原体. 在 $10 t \cdot h^{-1}$ 的船舶压载水处理实验系统中, 进行了 $\cdot OH$ 致死浮游生物和细菌的实验, $\cdot OH$ 浓度为 $0.65 mg \cdot L^{-1}$ 时, 致死率达 100%, 达到《国际公约》压载水排放标准. 同时选用牟氏角毛藻 (*Chaetoceros muelleri*)、小新月菱形藻 (*Nitzschia closterium*) 进行 $\cdot OH$ 致死生物形态学研究, 在显微镜下观察到 $\cdot OH$ 严重地损害了细胞壁、细胞膜、胞内物质等的重要组成和功能物质.

关键词: 强电场放电; 羟基自由基; 船舶压载水; 海洋微藻; 致死

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)02-0454-05

Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals

BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, CHEN Cao, MENG Xiang-ying

(Key Laboratory of Liaoning Province in Strong Electric-field Discharge, Environmental Engineering Institute in Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: With a physical method of strong electric-field discharge, O_2 in air and H_2O at gas state are ionized and dissociated into a number of activated particles such as $\cdot OH$, O_2^+ , H_2O^+ , etc., which are injected into a part of ballast water to form the dissolved $\cdot OH$. High concentration of $\cdot OH$ solution was injected into the main pipe of discharge ballast water to effectively and fast kill the oceanic harmful organisms and bacteria in the course of conveying ship's ballast water. In the $10 t \cdot h^{-1}$ experimental system of ship's ballast water, the experiments were carried out for killing the plankton and bacteria using $\cdot OH$ radicals. The $\cdot OH$ concentration is $0.65 mg \cdot L^{-1}$ for 100% killing efficiency. At the same time, cell morphology changes of *Chaetoceros muelleri* and *Nitzschia closterium* were observed by a microscope. The cells of algae in their cellular wall, cellular membrane or cell protoplasm were greatly destroyed using $\cdot OH$ radicals.

Key words: strong electric-field discharge; $\cdot OH$ radicals; ship's ballast water; oceanic algae; killing

外来生物入侵性传播是海洋生态环境面临的四大威胁之一^[1]. 海洋外来生物在新的适宜生存环境中的异常繁殖, 会对近岸海域的生态系统带来灾难性破坏, 甚至导致本地土著物种的灭绝, 严重威胁海洋生态系统的安全. 船舶压载水的给排过程是造成地理性隔离水体间海洋生物传播的最主要途径, 给全球经济造成的损失以每年近百亿美元的速度递增. 到目前为止, 已确认有 500 多种海洋生物是由船舶压载水传播的^[2~4], 有 16 种外来赤潮藻通过船舶压载水入侵到中国海域, 导致海洋生态系统的结构与功能几乎彻底崩溃. 国务院颁布的《国家中长期科学和技术发展规划纲要》, 将“海洋生态与环境保护”列入“环境”重点领域中的优先主题. 2004 年 2 月 13 日国际海事组织 (IMO) 通过了《国际船舶压载水和沉积物管理与控制公约》, 制定了严格的 D-2 排放标准^[5]: $10 \mu m \leq$ 体长 $< 50 \mu m$ 的生物少于 10 个 $\cdot mL^{-1}$, $< 1 CFU \cdot g^{-1}$ (湿重) 浮游动物; 大肠杆菌

$< 250 CFU \cdot (100 mL)^{-1}$; 肠道球菌 $< 100 CFU \cdot (100 mL)^{-1}$, 规定 2012 年后强制执行. 如何安全有效治理船舶压载水是目前国际海洋环境研究中的难点和热点之一.

目前, 国内外处理船舶压载水的方法主要有电解法、紫外光照射 UV 法、臭氧法等^[6~13], 这些方法首先机械过滤去除 $50 \mu m$ 以上大尺寸水生生物并降低海水浊度, 再杀灭剩余的小尺寸水生生物、细菌、病毒等, 处理后外排压载水达到 D-2 标准. 存在的主要问题是: 电解法电解海水的能耗极高, 会产生氢气 (占 16%), 存在爆炸隐患; 处理时间常在 0.5 ~ 1.5 h, 排入压载舱的次氯酸钠会破坏船舱涂层以及压载舱金属壁和管道; 另外电极易腐蚀, 表面易

收稿日期: 2011-04-15; 修订日期: 2011-08-23

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (61025001); 国家自然科学基金项目 (50877005); 教育部长江学者奖励计划项目

作者简介: 白敏冬 (1965 ~), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为海洋污染防治, E-mail: mindong-bai@163.com

形成钙镁等沉积物,需经常清洗,1~3 a 更换 1 次。紫外线辐射(UV)法是以过滤为主,过滤去除 10 μm 以上的水生生物,所需能耗极高;紫外线穿透力较差,在 5~10 mm,只能杀灭几 μm 的微生物;杀灭时间常在 30~100 s,在线处理效率低;另外,紫外管需定期清理、易爆裂。因此,急需建立一种高效、快速、绿色无污染的船舶压载水的处理方法。

高级氧化技术(AOT)是国际环境工程领域的研究前沿,其核心是规模高效的羟基自由基的制备。文献[14~16]建立了大气压强电场放电规模高效生成 $\cdot\text{OH}$ 的新方法,进行了船舶压载水海洋外来生物、海洋赤潮的治理。本研究在 10 $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ 的船舶压载水 $\cdot\text{OH}$ 处理实验系统中进行了 $\cdot\text{OH}$ 致死浮游动植物、细菌实验,并分析了牟氏角毛藻(*Chaetoceros muelleri*)、小新月菱形藻(*Nitzschia closterium*)的 $\cdot\text{OH}$ 致死特性,以期为船上输送压载水过程中快速、高效致死海洋有害生物和病原体提供一种绿色无污染的新方法。

1 大气压强电场放电羟基自由基的制备

利用大气压强电场气体放电加速电子及其激发气体分子的极端物理方法,在极窄的放电间隙中(0.47 mm),获得了强电场电离放电如图 1, $\cdot\text{OH}$ 等离子体源结构如图 2 所示,电场强度 $E \geq 100 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,电子平均能量 $\geq 10 \text{ eV}$,电子密度 $\geq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,电离占空比 $\geq 2\%$ 。见微放电流光注图,微放电通道内的电场、电子能量和电子密度等参量在数十 ns 时间内瞬间增强,微流注通道内的电子密度可达 10^{14} cm^{-3} 以上,其头部空间电荷聚积导致本征电场极强,与外加激励电场叠加可达 $200 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$,有加速电子,激发、电离或切断气体分子化学键的极强作用。

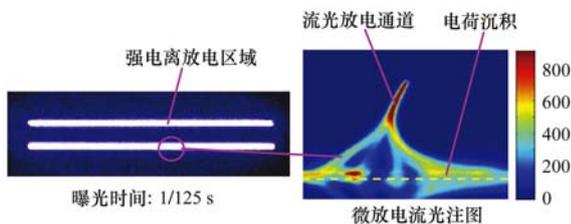


图 1 大气压强电场放电照片

Fig. 1 Photo of strong electric field discharge at atmospheric pressure

电子能量是按能量分布规律分布的,放电体系中大部分电子的能量达到或大于 O_2 (电离能: 12.5 eV)、 H_2O (电离能: 12.6 eV) 电离所需的电离能。因

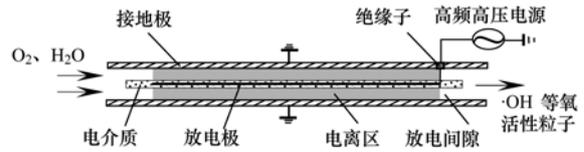
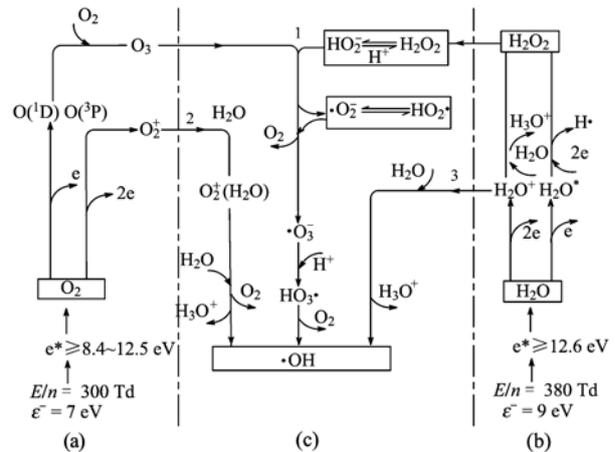


图 2 $\cdot\text{OH}$ 等离子体源结构示意图

Fig. 2 Structure figure of $\cdot\text{OH}$ generator

此,只有强电场电离气体放电,才能满足羟基自由基等离子体合成的要求。

生成 $\cdot\text{OH}$ 的等离子体反应过程如图 3 所示^[10~13],是通过 3 条反应路径生成 $\cdot\text{OH}$ 的。路径 1: H_2O_2 分解生成 HO_2^- , H_2O_2 和 HO_2^- 是一对平衡反应, HO_2^- 是产生 $\cdot\text{OH}$ 的一个重要的引发剂,反应速率常数 $2.2 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 比常规引发剂 HO^- 的反应速率常数 $70 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ 高出 3 万倍。在引发剂 HO_2^- 作用下, O_3 、 O_2^- 等活性粒子高效生成 $\cdot\text{OH}$,是 $\cdot\text{OH}$ 的主反应。路径 2: O_2^+ 和 H_2O 反应形成水合离子簇进而离解生成 $\cdot\text{OH}$ 。路径 3: H_2O^+ 和水合电子 e_{aq}^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。



(a) 产生氧化性粒子的等离子体化学反应模式;

(b) 产生羟基引发剂的等离子体化学反应模式;

(c) 产生 $\cdot\text{OH}$ 的等离子体化学反应模式

图 3 生成羟基自由基的等离子体化学反应过程

Fig. 3 Plasma processes of $\cdot\text{OH}$ formation

2 实验系统和参数检测

船舶压载水 $\cdot\text{OH}$ 处理实验系统如图 4 所示,外排的船舶压载水被泵打到主管路中,流速为 $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,机械过滤器滤掉 $\geq 50 \mu\text{m}$ 的浮游生物。一小部分压载水通入到自制的羟基产生设备中,制备高浓度的 $\cdot\text{OH}$ 溶液。设备的压载水处理量为 10~50 $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$,能耗 $30 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$, $\cdot\text{OH}$ 溶液浓度 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

·OH溶液注入到液液溶解器,充分混溶稀释,在主管路中得到分布均匀的实验所需的·OH浓度,在5个取样点同时取样,可获得不同致死时间的·OH杀灭效果.剩余的·OH分解成 H_2O 和 O_2 ,对海洋环境无负面环境效应.整个压载水处理过程符合高级氧化技术(AOT)原则,实现零污染、零废物排放.

浮游生物及细菌检测:进行2组实验,实验1为大连港港池水中浮游生物和细菌;实验2为大连市星海湾的过滤海水,海洋微藻选用小新月菱形藻(*Nitzschia closterium*)、牟氏角毛藻(*Chaetoceros muelleri*),是典型的赤潮藻.实验采用无菌采水瓶在取样点取样,加入羟基溶液前后各取样2500 mL,带回生化检测室进行鉴定和活体计数,活体计数是在显微镜下用血球计数板直接读数.细菌总数用海洋2216E培养基平板菌落计数.

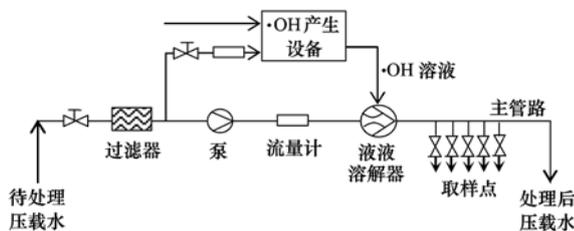


图4 船舶压载水·OH处理实验系统

Fig. 4 Diagram for the ·OH treatment system of ship's ballast water

·OH浓度采用电化学方法检测,并用苯甲酸荧光法校定.·OH在压载水中进行复杂的链反应,瞬间转化为其它活性粒子如 $O_2^{\cdot-}$ 、 O_3 、 $\cdot O$ 、 $O_3^{\cdot-}$ 、 $HO_2\cdot$ 、 $HO_3\cdot$ 、 H_2O_2 等,其总值浓度根据它们的氧化力折算成·OH的比值浓度.

3 ·OH致死浮游动植物、细菌实验

实验1为大连港港池水中浮游生物和细菌,浮游植物:小球藻(*Chlorella Pyrenoidosa*, 94.5%)、角毛藻(*Chaetoceros*, 1.4%)、甲藻(*Peridinium*, 4.1%);浮游动物:游仆虫(*Euplotes*);细菌:假单胞菌属(*Pseudomonas*)、黄杆菌属(*Flavobacterium*)、弧菌属(*Vibrio*)、不动杆菌属(*Acinetobacter*)、大肠埃希氏菌属(*Escherichia*)、产碱杆菌属(*Alcaligenes*)、葡萄球菌属(*Staphylococcus*).

·OH致死海水中浮游动植物、细菌实验数据如表1所示,浮游植物的浓度富集到 6.0×10^4 个·mL⁻¹时,加入·OH浓度为 $0.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在150 mL水样中检测出的单胞藻浓度为8个·mL⁻¹,低于

《国际公约》压载水D-2排放标准中的浓度10个·mL⁻¹,达到D-2排放标准.·OH致死浮游植物效率达到99.99%.细菌、浮游动物浓度分别为 1.9×10^5 个·mL⁻¹、 4.4×10^4 个·mL⁻¹时,加入·OH浓度为 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在10、100、150 mL水样中均没有检测出细菌、原生动物,·OH致死细菌、浮游动物效率均达到100%,达到《国际公约》压载水D-2排放标准.

表1 ·OH致死海水中浮游动植物、细菌实验数据

Table 1 Experimental data of plankton and bacteria by the ·OH killing

种类	·OH浓度 /mg·L ⁻¹	处理前 生物浓度 /个·mL ⁻¹	处理后 生物浓度 /个·mL ⁻¹	致死率 /%
浮游植物	0.65	6.0×10^4	8	99.99
浮游动物	0.63	4.4×10^4	未检出	100.00
细菌	0.63	1.9×10^5	未检出	100.00

4 ·OH致死海洋微藻研究

4.1 ·OH浓度对海洋微藻致死率的影响

实验2为大连市星海湾的过滤海水,浮游植物选用的牟氏角毛藻(*Chaetoceros muelleri*)、小新月菱形藻(*Nitzschia closterium*),藻液浓度分别为 1×10^4 个·mL⁻¹、 9×10^4 个·mL⁻¹,大小在4~23 μm.·OH浓度在 $0.3 \sim 0.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

如图5所示,随着·OH注入浓度的增加,牟氏角毛藻、小新月菱形藻的致死率提高,即藻的存活率下降.对于藻液浓度为 1×10^4 个·mL⁻¹的牟氏角毛藻,·OH浓度为 $0.475 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其致死率达到拐点98.5%,·OH的100%致死浓度为 $0.525 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;当藻液浓度为 9×10^4 个·mL⁻¹时,·OH浓度为 $0.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其致死率达到拐点97.3%,·OH的100%致死浓度为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在·OH浓度相同未达到拐点时,对于2种不同浓度的牟氏角毛藻,致死率相差12%~16%.

对于藻液浓度为 1×10^4 个·mL⁻¹的小新月菱形藻,·OH浓度为 $0.475 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其致死率达到拐点97.4%,·OH的100%致死浓度为 $0.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;当藻液浓度为 9×10^4 个·mL⁻¹时,·OH浓度为 $0.575 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其致死率达到拐点98.6%,·OH的100%致死浓度为 $0.625 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;在·OH浓度相同未达到拐点时,对于2种不同浓度的小新月菱形藻,致死率相差17%~20%.

5种不同初始藻液浓度的牟氏角毛藻、小新月菱形藻,100%致死所需的·OH浓度变化如图6所示.同一种藻随着初始浓度的升高,所需的·OH致死浓

度也随之升高; 对于相同藻液浓度的牟氏角毛藻和小新月菱形藻, 致死小新月菱形藻所需 $\cdot\text{OH}$ 高, 说明小新月菱形藻更难杀灭. 对达到 100% 致死率的 2 种藻, 静置 30 min 后, 采用活体计数法对其计数, 稀释 1 倍经 48 h 培养没有发现再生现象, 说明已将 2 种藻致死.

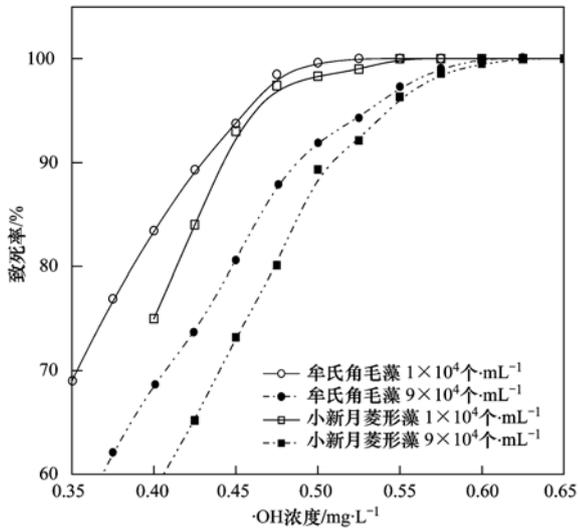


图 5 $\cdot\text{OH}$ 浓度与海洋微藻致死率关系曲线

Fig. 5 Relationship between the concentration of $\cdot\text{OH}$ and the killing efficiency of algae

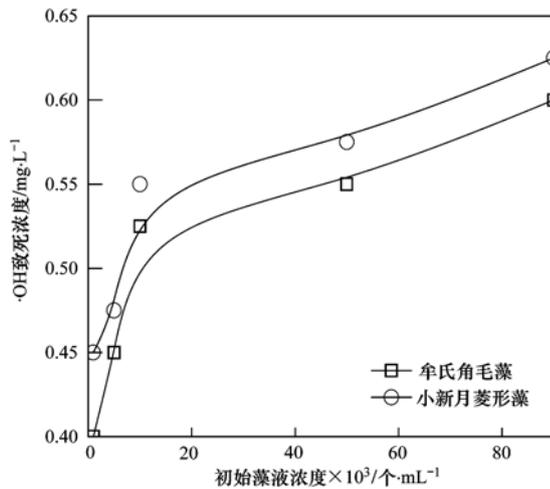


图 6 初始藻液浓度与 $\cdot\text{OH}$ 致死浓度关系曲线

Fig. 6 Relationship between the original concentration of algae and the lethal concentration of $\cdot\text{OH}$

4.2 $\cdot\text{OH}$ 对海洋微藻损伤的形态分析

图 7、图 8 是 $\cdot\text{OH}$ 对牟氏角毛藻和小新月菱形藻作用前后照片, $\cdot\text{OH}$ 作用前见图 7 (a) 和图 8 (a), 2 种藻细胞通体圆周, 细胞壁光滑完好, 胞内细胞物质均匀分布, 绿色素鲜亮稠密. $\cdot\text{OH}$ 作用后见图 7

(b) 和图 8 (b), 2 种藻细胞胞体全都变形、破裂, 大量内容物溢出, 不能观察到完整细胞. 细胞壁和细胞膜破损, 可能发生氨基酸氧化和磷脂过氧化反应, 细胞有明显的破裂、缺失、击碎的现象, 这些损伤对藻细胞都是致命的. 显微镜下观测的照片证实了 $\cdot\text{OH}$ 能够破坏、分解、杀死藻细胞, 具有极强的致死海洋微藻的特性.

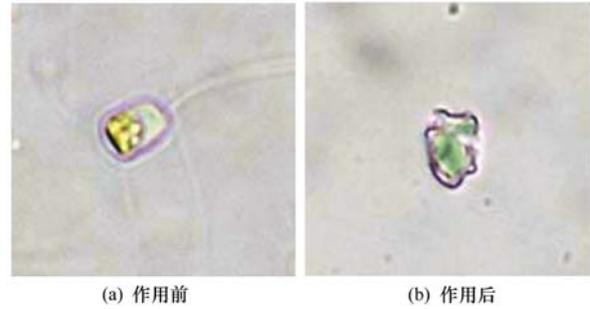


图 7 $\cdot\text{OH}$ 作用前后牟氏角毛藻照片

Fig. 7 Photos of *Chaetoceros muelleri* before and after $\cdot\text{OH}$ treatment

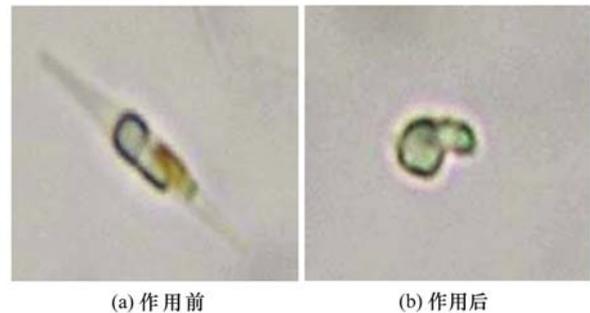


图 8 $\cdot\text{OH}$ 作用前后小新月菱形藻照片

Fig. 8 Photos of *Nitzschia closterium* before and after $\cdot\text{OH}$ treatment

不同藻种 $\cdot\text{OH}$ 致死浓度不同与它们的各自形态结构有关. 小新月菱形藻体长 12 ~ 23 μm , 宽 2 ~ 3 μm , 属硅藻门, 细胞具有硅质细胞壁, 细胞壁壳面具有龙骨突, 龙骨突多彼此交叉相对, 细胞结构更为致密, 因此细胞抵抗外界损伤的能力强, 较难杀死. 牟氏角毛藻长 5 ~ 8 μm , 宽 4 ~ 5 μm , 细胞相对较小, 虽然也具有细胞壁, 但细胞壁薄, 因此所需 $\cdot\text{OH}$ 致死浓度较低.

5 结论

(1) 采用大气压强电场放电的物理方法, 规模高效地制备 $\cdot\text{OH}$, 实现在船上在输送压载水过程中快速、高效、无负面环境效应致死海洋有害生物和病

原体。

(2)·OH致死浓度在 $1 \sim 9 \times 10^4$ 个·mL⁻¹的海洋微藻的剂量为 0.65 mg·L⁻¹,原藻的浓度越高所需·OH浓度越高。

(3)采用显微镜观察,·OH处理后藻细胞外观形态发生明显改变,细胞被破坏,大量内容物外泄,形状变得不规则。初步说明了·OH对细胞壁、细胞膜、胞内物质等的重要组成单元和功能物质有严重的损害,可能发生氨基酸氧化分解、脂质过氧化、DNA 链断裂等不可逆反应,使细胞无法进行正常的生命活动而死亡。

参考文献:

- [1] 全球压载水管理项目中国国家项目实施小组. 全球更换压载水管理项目 [J]. 交通环保, 2001, **22**(1): 1-4.
- [2] Ruiz G M, Rawlings T K, Dobbs F C, *et al.* Global spread of microorganisms by ships [J]. Nature, 2000, **408**(6808): 49-50.
- [3] Mackenzie M. Alien invaders [J]. New Scientist, 1999, **162**(2183): 18-19.
- [4] Rigby G. From ballast to bouillabaisse [J]. Science, 2000, **289**(5749): 241.
- [5] Global Ballast Water Management Program [EB/OL]. <http://globallast.imo.org>, 2008, 5-6.
- [6] Rigby G R, Hallegraef G M. On the nature of ballast tank sediments and their role in ship's transport of harmful marine microorganisms [J]. Journal of Marine Environmental Engineering, 2001, **6**(4): 211-227.
- [7] Wotton D M, O'Brien C, Stuart M D, *et al.* Eradication success down under: heat treatment of a sunken trawler to kill the invasive seaweed *Undaria pinnatifida* [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, **49**(9-10): 844-849.
- [8] Zhang S, Chen X, Yang D, *et al.* Effects of the chlorination treatment for ballast water [A]. In: 2nd International ballast water treatment R&D symposium IMO [C]. London, 2003.
- [9] Rigby G, Hallegraef G M. Ballast water exchange trials and marine plankton distribution on the MV "Iron Whyalla" [R]. Canberra: Australian Government Publishing Service, 1997. 123.
- [10] Cooper W J, Dinnel P A, Gensemer R W, *et al.* Ozone, seawater and aquatic nonindigenous species; testing a full-scale ozone ballast water treatment system on an American oil tanker [A]. In: Abstract 11th international conference on aquatic invasive species [C]. Alexandria, VA, 2002.
- [11] Oemcke D J, Van Leeuwen J. Ozonation of the marine dinoflagellate alga *Amphidinium* sp. - implications for ballast water disinfection [J]. Water Research, 2005, **39**(20): 5119-5125.
- [12] Matheickal J T, Waite T D, Mylvaganan S T. Ballast water treatment by filtration [A]. In: International ballast water treatment R + D symposium, IMO [C]. London, 2001.
- [13] Tamburri M N, Wasson K, Matsuda M. Ballast water deoxygenation can prevent aquatic introductions while reducing ship corrosion [J]. Biological Conservation, 2002, **103**(3): 331-341.
- [14] Bai X Y, Zhang Z T, Bai M D, *et al.* Killing of invasive species of ship's ballast water in 20L/h system using hydroxyl radicals [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, **25**(1): 41-54.
- [15] Zhang Z T, Bai X Y, Bai M D, *et al.* Studies of the effect of hydroxyl radicals on photosynthesis pigments of phytoplankton in ship's ballast water [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2004, **7**(2): 178-183.
- [16] Bai M D, Bai X Y, Zhang Z T, *et al.* Treatment of red tide in ocean using non-thermal plasma based advanced oxidation technology [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, **25**(5): 539-550.

CONTENTS

Safety Value of Contaminant in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	ZHENG Bing-hui, LUO Jin-hong, FU Qing, <i>et al.</i> (337)
Safety Concentration of Genotoxic Carcinogens in Water Pollution Accident Based on Human Health Risk	LUO Jin-hong, ZHENG Bing-hui, FU Qing, <i>et al.</i> (342)
A Quantitative Method and Case Analysis for Assessing Water Health	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, HAO Jing-feng, <i>et al.</i> (346)
Temporal and Spatial Variation of Nitrogen and Phosphorus and Eutrophication Assessment in Downstream River Network Areas of North Canal River Watershed	SHAN Bao-qing, JIAN Yu-xiang, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (352)
Spatiotemporal Variation Analysis and Identification of Water Pollution Sources in the Zhangweinan River Basin	XU Hua-shan, XU Zong-xue, TANG Fang-fang, <i>et al.</i> (359)
Hydrochemical Characteristics and Formation Mechanism of Shallow Groundwater in the Yellow River Delta	AN Le-sheng, ZHAO Quan-sheng, YE Si-yuan, <i>et al.</i> (370)
Impacts of Sediment Disturbance Time on the Distribution of Phosphorus Forms in Suspended Solids	LI Da-peng, HUANG Yong, LI Yong, <i>et al.</i> (379)
Influence of Submerged Macrophytes on Phosphorus Transference Between Sediment and Overlying Water in the Growth Period	WANG Li-zhi, WANG Guo-xiang, YU Zhen-fei, <i>et al.</i> (385)
Pollution Characteristics and Evaluation of Nitrogen, Phosphorus and Organic Matter in Surface Sediments of Lake Changshouhu in Chongqing, China	LU Shao-yong, XU Meng-shuang, JIN Xiang-can, <i>et al.</i> (393)
Vertical Distribution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Lake Hongze	ZHANG Wen-bin, YU Hui (399)
Effects of Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Loss from Courtyard Compost and Its Risk of Nonpoint Source Pollution	PENG Li, WANG Li-wei, YANG Zhi-min, <i>et al.</i> (407)
Effects of Hydrodynamic Process on Bio-optical Properties in Algal-Dominated Lake Region of Shallow Lake	LIU Xiao-han, FENG Long-qing, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (412)
Estimation and Remote Sensing Inversion of Diffuse Attenuation Coefficient $K_d(490)$ in Lake Taihu in Spring Based on Semi-analytical Model	LIU Zhong-hua, LI Yun-mei, LI Rui-yun, <i>et al.</i> (421)
Monitoring the Total Suspended Matter of Lake Chaohu Based on Quasi-Analytical Algorithm	ZHANG Hong, HUANG Jia-zhu, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (429)
Optimization of Aerobic/Anaerobic Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Feng-min, SHAN Shi, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (436)
Effects of Allelochemical Dibutyl Phthalate on <i>Gymnodinium breve</i> Reactive Oxygen Species	BIE Cong-cong, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (442)
Toxicity Effects of <i>Rac</i> - and <i>S</i> -Metolachlor on Two Algae	CAI Wei-dan, LIU Hui-jun, FANG Zhi-guo (448)
Studies for Killing the Oceanic Harmful Organisms in Ship's Ballast Water Using Hydroxyl Radicals	BAI Min-dong, ZHANG Na-hui, ZHANG Zhi-tao, <i>et al.</i> (454)
Modification of Natural Siderite and Enhanced Adsorption of Arsenic	ZHAO Kai, GUO Hua-ming, LI Yuan, <i>et al.</i> (459)
Kinetic Study of 4-Chloronitrobenzene Degradation by Zero-Valent Iron	LIAO Di-jie, YANG Qi, LEE Chun-chi (469)
Photochemical Degradation of Ofloxacin in Aqueous Solution	SHAO Meng, YANG Gui-peng, ZHANG Hong-hai (476)
Photodegradation of Atenolol in Aqueous Nitrate Solution	JI Yue-fei, ZENG Chao, MENG Cui, <i>et al.</i> (481)
Biodegradation of Pyridine Under UV Irradiation	FANG Miao-miao, YAN Ning, ZHANG Yong-ming (488)
Optimization on Decoloration Conditions of Anthraquinone Dyes by Laccase from <i>Amillariella mellea</i>	ZHU Xian-feng, QIN Ren-bing, YU Chen-chen, <i>et al.</i> (495)
Biosorption of Chromium (VI) by Waste Biomass of ϵ -Poly-L-lysine Fermentation	CAO Yu-juan, ZHANG Yang, XIA Jun, <i>et al.</i> (499)
Investigation on Enhanced Conditions for the Densification of Filamentous Sludge	LI Zhi-hua, SUN Wei, JI Xiao-qin, <i>et al.</i> (505)
Effect of Temperature on the Response Characteristics of Shortcut Nitrification Granular Sludge	LUO Yuan-ling, YANG Zhao-hui, XU Zheng-yong, <i>et al.</i> (511)
Fuel Consumption and Emission Inventory of Typical Construction Equipments in China	LI Dong-ling, WU Ye, ZHOU Yu, <i>et al.</i> (518)
Optimization of PM ₁₀ Monitoring Network in Beijing	QI Ling, ZHAO Yue, XIE Shao-dong (525)
Effect of Greenbelt on Pollutant Dispersion in Street Canyon	XU Wei-jia, XING Hong, YU Zhi (532)
Investigation of Effect and Process of Nitric Oxide Removal in Rotating Drum Biofilter Coupled with Absorption by Fe ^{II} (EDTA)	CHEN Jun, YANG Xuan, YU Jian-ming, <i>et al.</i> (539)
Effect of UV-B Radiation on Release of Nitrogen and Phosphorus from Leaf Litter in Subtropical Region in China	SONG Xin-zhang, ZHANG Hui-ling, JIANG Hong, <i>et al.</i> (545)
Characteristics of Carbon Sequestration and Apparent Stability of New Sequestered Carbon in Forested Torrid Red Soil at Dry-Hot Valley	TANG Guo-yong, LI Kun, SUN Yong-yu, <i>et al.</i> (551)
Spatial Distribution of Methane in Surface Water and Sediment of Jiulongjiang Estuary and the Effect Environment factors of It	GUO Ying-ying, CHEN Jian, YIN Xi-jie, <i>et al.</i> (558)
Methane Fluxes and Controlling Factors in the Intertidal Zone of the Yellow River Estuary in Autumn	JIANG Huan-huan, SUN Zhi-gao, WANG Ling-ling, <i>et al.</i> (565)
Study on Dioxin Emission for Typical Non-Wood Pulp Making in China	WANG Zhi-fang, DING Qiong, WANG Kai-xiang, <i>et al.</i> (574)
Horizontal and Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in River Sediment from a Typical Electrical Equipment Industrial Area	QIU Meng-de, DENG Dai-yong, YU Le-huan, <i>et al.</i> (580)
Characteristics of Polychlorinated Biphenyls in Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, LI Yuan-cheng, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (587)
Characterization and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Green Space Soils of Educational Areas in Beijing	PENG Chi, WANG Mei-e, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (592)
Spatial Variability and Evaluation of Soil Heavy Metal Contamination in the Urban-transect of Shanghai	LIU Yun-long, ZHANG Li-jia, HAN Xiao-fei, <i>et al.</i> (599)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments of Rivers in Northern Area of Haihe River Basin, China	SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, WANG Zhao-ming, <i>et al.</i> (606)
Concentrations and Pollution Assessment of Soil Heavy Metals at Different Water-level Altitudes in the Draw-down Areas of the Three Gorges Reservoir	WANG Ye-chun, LEI Bo, YANG San-ming, <i>et al.</i> (612)
Analysis of Community Structure on Sludge Aerobic/anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (618)
Research on Population Structure and Distribution Characteristic of Indigenous Microorganism in Post-polymer-Flooding Oil Reservoir	ZHAO Ling-xia, GAO Pei-ke, CAO Mei-na, <i>et al.</i> (625)
Study on Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with Different Additional Carbon Sources in Aged Contaminated Soil	YIN Chun-qin, JIANG Xin, WANG Fang, <i>et al.</i> (633)
Detection of <i>Proocentrum minimum</i> (Pavillard) Schiller with the Electrochemiluminescence-Molecular Probe	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (640)
Development of Direct Competitive Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Domoic Acid	WANG Qian, CHENG Jin-ping, GAO Li-li, <i>et al.</i> (647)
Simultaneous Determination of 10 Sulfonamide Antibiotics in Water by Solid-phase Extraction and High Performance Liquid Chromatography	HONG Lei-jie, SHI Lu, ZHANG YA-lei, <i>et al.</i> (652)
Effects of Pentachlorophenol on DNA Damage and Cytotoxicity of HeLa Cells	JIN Bang-ming, WANG Fu-ming, XIONG Li, <i>et al.</i> (658)
Modeling of Carbon Dioxide Measurement and Optimization on Building Ceramic Industry	PENG Jun-xia, ZHAO Yu-bo, JIAO Li-hua, <i>et al.</i> (665)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年2月15日 33卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 2 Feb. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@reeces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@reeces. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行