

脉冲放电对铜绿微囊藻灭活效果研究

王翠华^{1,2}, 李国锋¹, 李杰¹, 吴彦^{*1}

(1. 大连理工大学 静电与特种电源研究所, 辽宁 大连 116024;

2. 中国水产科学研究院 东海水产研究所, 上海 200090)

摘要: 为应对水体富营养化的日益严重, 利用高压脉冲引发的气液两相放电产生的等离子体灭活铜绿微囊藻. 研究了动态停留时间、分批次动态处理、不同稀释物以及处理方式对铜绿微囊藻叶绿素 a 去除效果的影响. 研究表明: 动态停留时间越长, 处理当天藻液的叶绿素 a 去除率越高, 而随着放置培养时间的增加, 叶绿素 a 浓度下降的趋势也越明显; 当动态停留时间相同时, 一次处理比分批次处理的叶绿素 a 去除效果明显; 用灭菌水稀释的藻液与用灭菌的 NaCl 溶液(质量分数为 0.85%)稀释的藻液相比, 前者叶绿素 a 的去除率远远高于后者; 静态实验由于停留时间的相对增加, 叶绿素 a 的去除率明显高于动态实验. 本系统最佳的叶绿素 a 去除率高达 97.13%, 为灭活藻类提供了一种新方法.

关键词: 脉冲放电; 铜绿微囊藻; 叶绿素 a 浓度; 去除率

中图分类号: TM89; X7 **文献标志码:** A

0 引言

水体中氮、磷含量的增加导致了藻类的过度繁殖, 严重恶化了水质, 影响了水体的生态、渔业、景观等功能, 甚至部分有毒藻死亡释放出的藻毒素严重威胁到饮用水安全^[1~3]. 铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*, 简称为 *M. aeruginosa*) 是许多湖泊形成水华的优势藻种, 在数量和发生频率上均占优势. 目前常用的除藻方法主要有化学药剂法、气浮法、直接过滤法和生物处理法等, 但是其安全性、经济性和除藻效率等方面并不能满足水处理的要求^[4~7]. 因此, 开发和研究安全、廉价、高效的除藻方法不仅具有重要的科学和实际意义, 而且也是目前水体急需解决的重大环境问题之一.

水中高压脉冲放电等离子体技术处理废水, 因其处理效率高、无选择性、不产生二次污染等优点而成为近年来国内外学者研究的热点. 水中高压脉冲放电是一个极其复杂的过程, 它不仅能在放电时形成强电场、非平衡等离子体通道, 还能伴随强紫外光辐射. 而等离子体通道中富集了离子、

电子、激发态原子、分子(O_3 、 H_2O_2)、大量的活性物质($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$ 等)^[8]. 这些复杂的放电现象能引发一系列的物理、化学和生物反应, 破坏物质的化学结构或生理结构, 从而达到水处理的目的. 目前关于水中高压脉冲放电等离子体技术处理废水的研究, 主要集中在处理染料废水、含酚废水以及水体杀菌等方面^[9~11], 而利用其灭活藻类还未见相关报道.

本文利用高压脉冲引发的气液两相放电产生的等离子体灭活铜绿微囊藻, 研究动态停留时间、分批次动态处理、不同稀释物以及处理方式对铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除效果, 以期对藻类的灭活提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置的系统简图如图 1 所示. 直流电源对储能电容 C_0 充电, 然后储能电容通过旋转火花隙式开关 1(RSG1)对成形电容 C_p 充电, 最后成形电容再通过旋转火花隙式开关 2(RSG2)对反应器放电, 完成整个放电过程. 该高压脉冲电源可

输出峰值(V_{pp}) $0\sim 50$ kV、脉宽 <10 ns、上升时间 $30\sim 100$ ns 的高压脉冲,脉冲重复频率 $0\sim 100$ Hz 连续可调;储能电容在 $0.5\sim 4.0$ nF 可调。

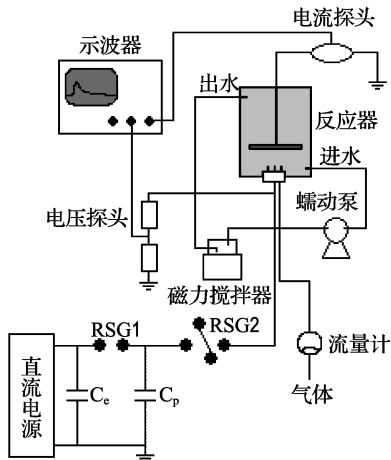
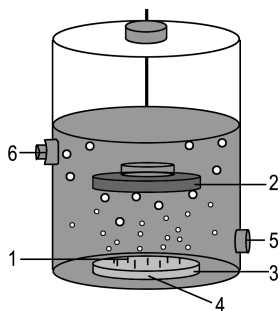


图1 实验装置示意图

Fig.1 Diagram of the experimental system

图2为实验所用的气液两相水处理反应器示意图。反应器主体采用圆柱形绝缘有机玻璃制作,内径70 mm,高100 mm;反应器电极形式为多针板式,高压电极由7根不锈钢针组成,分布于边长为15 mm的正六边形的顶点和中心,针直径1.5 mm,针裸露部分长1.5 mm,针间距13.5 mm;地电极是直径50 mm、厚度2 mm的不锈钢板,高压电极与地电极的间距为15 mm。空气经 $0.22\ \mu\text{m}$ 膜过滤后从反应器底部曝气装置进入,与反应器中的水样一起形成气液混合体;水样分别从进水口进入和出水口流出。



1 针; 2 不锈钢板; 3 曝气器; 4 进气口;
5 进水口; 6 出水口与出气口

图2 反应器的结构示意图

Fig.2 Diagram of treatment cell

实验的峰值电压、电流等参数可通过电压探头(HV Probe, Tektronix P6015A)、电流探头(Current Probe, Tektronix TM501A)和数字示

波器(Digital Oscilloscope, TDS2024)监测。图3为高压脉冲电源在反应器上放电时典型的电压和电流波形图。

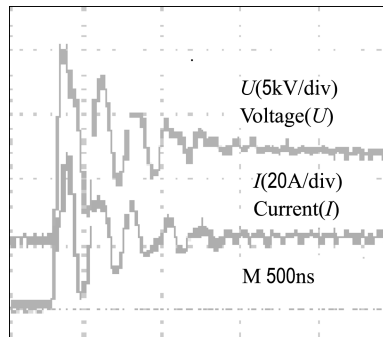


图3 典型的放电电压和电流波形

Fig.3 Typical waveforms of discharge voltage and current

1.2 实验材料

(1) 试剂 实验中所用的试剂: NaNO_3 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、柠檬酸、柠檬酸铁铵、 Na_2CO_3 、 HBO_3 、 $\text{MnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (以上为BG11培养基的组成)、 NaCl 、 MgCO_3 均为分析纯。

(2) 藻种 铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa* 924)购自中科院武汉水生生物研究所国家淡水藻种库(FACHB),编号为FACHB-924,其培养条件为 $(24\pm 1)^\circ\text{C}$,2500 lx 光照强度,光暗比 $t_1:t_d=12\text{ h}:12\text{ h}$,培养基为BG11培养液。

(3) 实验仪器 Unico UV-2102C 紫外-可见分光光度计、HPG-280BX 智能光照培养箱、TDL80-2B 台式离心机、HANNA EC215 电导率测试仪、ORION828pH 计、XSP-18S 型生物显微镜。

1.3 实验方法

(1) 叶绿素 a(Chl-a)提取及含量测定 提取及含量测定参考文献[12]。

(2) 铜绿微囊藻光密度的测定 铜绿微囊藻的最大吸收波长为680 nm,光密度即为在波长680 nm 处的吸光度。

(3) 放电灭活铜绿微囊藻的实验 实验前将铜绿微囊藻接种到新鲜的培养基中培养至指数生长期,取培养至第7 d 的藻液,按藻液与灭菌的NaCl 溶液(质量分数为0.85%)或灭菌水溶液为1:1 的比例配成一定浓度的藻液($\rho(\text{Chl-a})=959.3498\ \mu\text{g/L}$)为处理水样,并测定藻液的pH。

实验采取两种处理方式. 一种是水样的动态处理, 将 250 mL 的藻液倒入 1 000 mL 用聚乙烯膜封口的烧杯, 由 78-2 磁力搅拌器混合均匀后, 经 BT00-100M 型蠕动泵以 100 mL/min 的流量由进水口进入反应器, 再经出水口流出到 1 000 mL 烧杯, 从而形成水的动态循环处理. 藻液在反应器中循环处理 20 和 40 min. 另一种是水样的静态处理, 处理量为 50 mL, 藻液在反应器中处理 20 min. 处理后的藻液放入三角瓶中, 与控制样一起置于培养箱中继续培养, 每天或者每隔 2 d 取样测其叶绿素 a 浓度、光密度、溶液 pH.

实验最初测试了脉冲电压、放电频率、脉冲电容等参数对灭藻效果的影响, 根据实验处理结果选用较好的实验条件: 脉冲峰值电压为 20 kV, 频率为 50 Hz, 曝气量为 0.4 m³/h, 脉冲电容为 4.0 nF. 每组实验重复 3 次, 误差不大于 5%.

(4) 藻灭活效果的计算 叶绿素 a 是藻细胞生长量的一个重要指标, 因此可从叶绿素 a 浓度的变化看出藻细胞灭活的情况. 铜绿微囊藻叶绿素 a 去除率 (η) 的计算公式为

$$\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$$

式中: C_0 表示处理当天或放置培养 t d 后铜绿微囊藻控制样的叶绿素 a 浓度 ($\mu\text{g/L}$); C_t 表示处理 t min 当天或放置培养 t d 后铜绿微囊藻的叶绿素 a 浓度 ($\mu\text{g/L}$).

2 结果与讨论

2.1 动态处理时间对藻灭活效果的影响

为考虑动态处理时间对藻灭活效果的影响, 实验取 250 mL 用 NaCl 溶液稀释的藻液进行放电处理. 图 4 为动态处理 20 和 40 min 时, 铜绿微囊藻叶绿素 a 的浓度随处理后放置培养时间的变化情况. 随着放置培养时间的增加, 叶绿素 a 的浓度大幅度下降. 当动态处理 20 min, 处理当天叶绿素 a 的去除率为 15.36%, 而后放置培养到第 10 d 时, 叶绿素 a 的去除率已经升高到 81.80%. 动态处理 40 min 时得到的结果与 20 min 的相似, 处理当天叶绿素 a 的去除率为 29.48%, 而后放置培养到第 10 d, 叶绿素 a 的去除率高达 88.63%. 从叶绿素 a 浓度的变化情况来看, 当藻细胞在放电反应器中时, 无论是处理 20 min 还是 40 min, 都不能立即把藻全部灭活, 而是在处理后, 随着放置培养时间的增加藻细胞逐渐失活而死亡的.

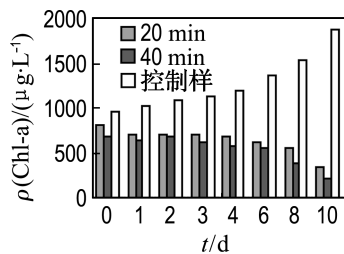


图 4 动态停留时间对铜绿微囊藻叶绿素 a 浓度的影响

Fig. 4 The effect of dynamic treatment time on Chl-a concentration of *M. aeruginosa*

2.2 分批次动态处理对藻灭活效果的影响

实验取 250 mL 用 NaCl 溶液稀释的藻液进行分批次动态处理, 叶绿素 a 的浓度变化情况如图 5 所示. 其中, 2 d 40 min 代表连续 2 d 在上午 10:00 时进行分批次动态处理, 每次动态处理 20 min, 即共处理 40 min; 1 d 40 min 代表 1 d 动态处理 40 min. 由图可见, 叶绿素 a 浓度随着放置培养时间的增加大幅度下降. 在放置培养 10 d 时动态 1 d 放电处理 40 min 的叶绿素 a 去除效果(去除率 87.90%)好于分批次连续 2 d 动态处理 40 min 的叶绿素 a 去除效果(去除率 82.59%).

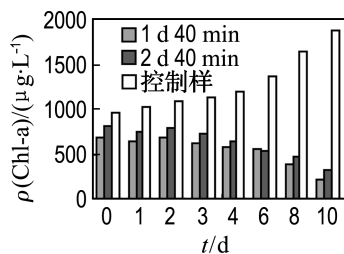


图 5 分批次动态处理对铜绿微囊藻叶绿素 a 浓度的影响

Fig. 5 The effect of separated dynamic treatment on Chl-a concentration of *M. aeruginosa*

2.3 不同稀释物对藻灭活效果的影响

将高浓度藻液稀释时, 不同的稀释物亦有不同的动态实验结果. 本次实验分别用 NaCl 溶液和灭菌水(纯去离子水)按照 1:1 比例稀释的藻液进行放电处理, 叶绿素 a 的浓度随放置培养时间的变化情况如图 6 所示. 由图可见, 用灭菌水稀释的藻液在累计停留时间为 20 min 时, 处理当天叶绿素 a 的去除率即高达 89.06%, 而在放置培养到第 4 d 时叶绿素 a 的浓度降低到 34.398 $\mu\text{g/L}$ (去除率为 97.13%), 藻细胞基本全部死亡.

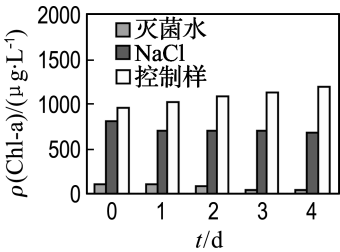


图 6 不同稀释物对铜绿微囊藻叶绿素 a 浓度的影响

Fig. 6 The effect of different diluted substance on Chl-a concentration of *M. aeruginosa*

实验过程中发现在相同的放电条件下用灭菌水稀释的藻液,因初始电导率低,火花放电程度相对于用 NaCl 溶液稀释的藻液(初始电导率高)强烈得多.因此,电场和紫外辐射强度增大,活性物质以及过氧化氢浓度增加,对藻细胞破坏的程度加重.

2.4 不同处理方式对藻灭活效果的影响

不同处理方式(动态实验和静态实验)对藻体叶绿素 a 浓度的影响也存在很大差异.由图 7 可见,静态实验与动态实验虽然在处理当天对叶绿素 a 的去除差别不大,但放置培养到第 6 d 时,静态实验的叶绿素 a 去除率(为 88.01%)远远高于动态实验的(为 54.71%).

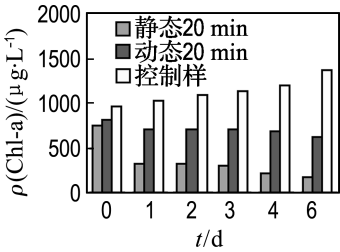


图 7 处理方式对铜绿微囊藻叶绿素 a 浓度的影响

Fig. 7 The effect of different treatment methods on Chl-a concentration of *M. aeruginosa*

藻液在处理器内部的停留时间对杀菌效果有很大影响.停留时间越长,藻细胞受到破坏的程度越严重,叶绿素 a 的去除效果越好.相同处理时间,动态实验中,流速的存在意味着藻液在反应器中的停留时间相对缩短,注入到单位体积藻液中的放电能量减少,即注入的灭藻物质减少,因此引起叶绿素 a 的去除效果降低.

2.5 pH 对藻光密度的影响及藻液处理前后 pH 的变化

图 8 为铜绿微囊藻光密度 D_0 随 pH 变化的

情况.由图可知,在培养的前 2 d,pH 对铜绿微囊藻生长的影响不是很明显,但随着培养时间的增加,不同 pH 之间的差别明显,在培养到第 5 d 时,初始 pH 为 5.82 的藻样光密度为 0.291,而 pH 为 9.18 的藻样光密度为 0.476.

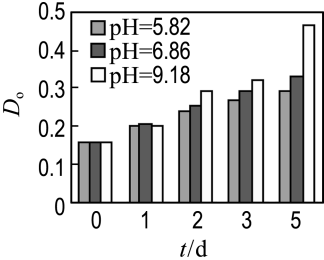


图 8 pH 对铜绿微囊藻光密度的影响

Fig. 8 The effect of pH on optical density of *M. aeruginosa*

作为蓝藻一种的铜绿微囊藻,适于生长在呈碱性(pH=8.5~9.5)的水体中,铜绿微囊藻在生长过程中,会通过自身的调节功能使 pH 向有利于自身生长的方向改变.但一般来说,随着藻的生长,藻类进行光合作用消耗水体中的 CO_2 ,致使水中氢离子减少而使水体 pH 呈现随藻类生长而稍有增高的趋势^[13].

由表 1 可知,不同的处理条件改变了藻生长的 pH.藻液经过放电反应器处理后 pH 基本上降低到 7.5 左右,而后随着放置培养时间的增加,藻细胞通过自身的调节功能使 pH 略有增加,但基本都没有升高到藻适宜生长的最佳 pH.尤其是用灭菌水稀释的藻液在处理当天 pH 就降低到溶液呈酸性.虽然 pH 的变化会影响正常藻样的生长,但不会导致藻的死亡(如图 8).而藻样经过放电处理后,藻细胞受到不同程度的破坏,自身调节 pH 的能力下降,因此,pH 的降低也加剧了藻的死亡.用灭菌水稀释的藻液随着放置培养时间的增加,藻基本全部灭活,叶绿素 a 去除率达到最高.

3 系统灭藻机理初步探讨

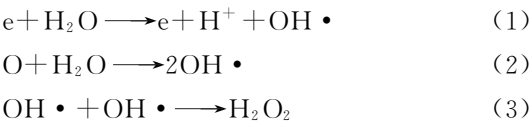
利用高压脉冲放电气液两相放电技术灭活藻类是一个相当复杂的过程,目前未见到相关的报道.但从电磁场、紫外辐射和化学药剂等灭藻机理以及高压脉冲放电气液两相放电技术的复杂性来看,脉冲放电灭活藻类起主要作用的是电场、紫外辐射、活性物质、过氧化氢^[14~16]以及溶液理化性质的改变.

表 1 藻液处理前后 pH 的变化情况
Tab. 1 Changes of pH of the algal solution before and after treatment

样号	t/d							
	0	1	2	3	4	6	8	10
1 [#]	7.49	7.47	8.02	7.54	7.48	7.86	8.12	8.30
2 [#]	7.45	6.80	6.89	6.89	7.54	7.29	7.84	8.11
3 [#]	7.49	6.88	7.95	6.89	7.72	7.92	8.09	8.27
4 [#]	5.44	5.92	5.80	6.13	6.28	—	—	—
5 [#]	7.91	7.43	7.41	7.03	6.90	8.14	—	—
6 [#]	9.36	9.21	9.22	9.16	9.36	9.29	9.45	9.76

注:1[#]表示用 NaCl 溶液稀释的动态处理 20 min 的藻液;2[#]表示用 NaCl 溶液稀释的动态处理 40 min 的藻液;3[#]表示用 NaCl 溶液稀释的分批次动态处理 40 min 的藻液;4[#]表示用灭菌水稀释的动态处理 20 min 的藻液;5[#]表示用 NaCl 溶液稀释的静态处理 20 min 的藻液;6[#]表示用实验的控制样

脉冲放电过程大体可以分为两类:其一是电场、活性物质(OH·, H·, O·等)以及紫外辐射. 这些过程随放电停止而停止,但电场、活性物质、强紫外光辐射在放电时与藻细胞发生一系列复杂的物理、化学和生物反应,严重影响了生物体中的酶生物大分子和细胞膜等,进而影响细胞的正常代谢. 其中有的作用是不可逆的,比如细胞膜穿孔的形成,这样在放置培养过程中藻细胞由于自身不能修复而逐渐被灭活. 其二是放电过程的过氧化氢的产生(反应见式(1)~(3)),其浓度随放电时间增加而增加的趋势如图 9 所示. 过氧化氢是较稳定的一种强氧化剂,它不会随着放电的停止而立刻消失,而是在放电停止后依然存在于处理后的藻液中,藻细胞每天吸收一定的过氧化氢. 虽然极少部分过氧化氢能被正常细胞体内的过氧化物酶分解成水,但由于藻细胞受电场、活性物质、强紫外光辐射作用的影响,会受到不同程度的破坏,自身分解过氧化氢的能力受到极大限制. 因此,随着细胞体内过氧化氢浓度的累积,当累积的物质的量浓度达到 $m\text{ mol/L}$ 时,藻细胞被灭活^[17].



另外从表 1 以及反应(1)来看,在高压脉冲放电的作用下,水溶液的性质发生很大改变. 水分子受到高能电子的轰击而生成了氢离子,导致了溶液中氢离子浓度的升高,pH 的下降改变了铜绿微囊藻的生长条件,促进了系统对藻细胞的灭活. 由以上分析可知脉冲放电灭活藻细胞是一个复杂的物理、化学和生物反应的过程,其机理还需进一步的研究.

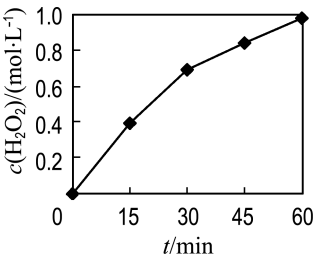


图 9 放电时间对过氧化氢浓度的影响
Fig. 9 The effect of discharge time on H₂O₂ concentration

4 结 论

- (1)通过对动态和静态处理、分批次处理以及不同稀释物稀释高浓度藻液的研究,为该方法灭活藻类提供了理论依据.
- (2)动态实验叶绿素 a 的去除率低于静态实验的;动态 1 d 放电处理 40 min 的叶绿素 a 去除效果明显好于分批次连续 2 d 动态处理 40 min 的叶绿素 a 去除效果.
- (3)实验用灭菌水稀释藻液,在动态处理 20 min 后培养到第 4 d 时,铜绿微囊藻叶绿素 a 的去除率在 97% 以上,为含藻废水的处理提供了一种新方法.

参考文献:

[1] 张秋生,李三中. 湖泊水除藻技术初探[J]. 深圳大学学报(理工版), 2002, 19(1): 76-82
[2] 彭海清,谭章荣,高乃云,等. 给水处理中藻类的去除[J]. 中国给水排水, 2002, 18(2):29-31
[3] AZEVEDO S M, CARMICHAEL W W, JOCHIMSEN E M, et al. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru-Brazil [J]. Toxicology, 2002, 182:441-446

- [4] NATHAN Y, LIANE G, BENNING V R, *et al.* Characterization of metal-cyanobacteria sorption reactions: a combined macroscopic and infrared spectroscopic investigation [J]. **Environmental Science and Technology**, 2004, **38**(3):775-782
- [5] CHEN Y M, LIU J C, JU Y H. Flotation removal of algae from water [J]. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 1998, **12**:49-55
- [6] JUN M, WEI L. Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation [J]. **Water Research**, 2002, **36**: 871-878
- [7] MEIRING P G J, OELLERMANN R A. Biological removal of algae in an integrated pond system [J]. **Water Science Technology**, 1995, **31**(12):21-31
- [8] CLEMENTS J S, SATO M, DAVIS R H. Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water [J]. **IEEE Transactions on Industry Applications**, 1987, **IA-23**(2):224-235
- [9] MALIK M A, REHMAN U U, GHAFAR A, *et al.* Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water [J]. **Plasma Sources Science and Technology**, 2002, **11**(3):236-240
- [10] WILLBERG D M, LANG S P, HOCHMER R H, *et al.* Degradation of 4-chlorophenol, 3, 4-dichloroaniline, and 2, 4, 6-trinitrotoluene in an electrohydraulic discharge reactor [J]. **Environmental Science and Technology**, 1996, **30**(8):2526-2534
- [11] MALIK M A, GHAFAR A M, SALMAN A. Water purification by electrical discharges [J]. **Plasma Sources Science and Technology**, 2001, **10**(1):82-91
- [12] 美国公共卫生协会, 美国自来水协会, 水污染控制联合会. 水和废水标准检验法:15版[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1985
- [13] 金相灿, 李兆春, 郑朔方, 等. 铜绿微囊藻生长特性研究[J]. 环境科学研究(增刊), 2004, **17**:52-55
- [14] 梁文艳, 曲久辉, 湛丽斌. 脉冲变频电磁场对水中藻类的抑制及去除效能[J]. 环境科学, 2004, **5**(4): 38-41
- [15] MDZAMIR B A, MASAHIRO O, HIROAKI F, *et al.* Direct and indirect inactivation of *Microcystis aeruginosa* by UV-radiation [J]. **Water Research**, 2001, **35**(4):1008-1014
- [16] CHUANPING F, NORIO S, SATORU S, *et al.* Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system [J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2003, **103**: 65-78
- [17] PRICE N M, HARRISON P J. Specific selenium-containing macromolecules in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* [J]. **Plant Physiology**, 1988, **86**:192-199

Study of inactivation effect of *Microcystis aeruginosa* by pulse discharge

WANG Cui-hua^{1,2}, LI Guo-feng¹, LI Jie¹, WU Yan^{*1}

(1. Institute of Electrostatic and Special Power, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Shanghai 200090, China)

Abstract: In order to solve the problem of the increasing labefaction of the eutrophic water, the inactivation of *Microcystis aeruginosa* (*M. aeruginosa*) with plasma generated by pulse discharge is proposed. Effects of various parameters such as dynamic treatment time, separated dynamic treatment, different diluted substance and treatment methods on the changes of the chlorophyll-a (Chl-a) of *M. aeruginosa* were investigated. Experimental results show that the removal efficiency of Chl-a increases after treatment and the Chl-a concentration obviously decreases with the increase of dynamic treatment time. At the same treatment time, the decrease of Chl-a concentration of the one dynamic treatment is faster than that of separated twice dynamic treatment. The removal efficiency of Chl-a diluted by sterilized deionized water is higher than that diluted by 0.85% sterilized physiological saline. The Chl-a concentration under the static experimental condition is lower than that under the dynamic experimental condition. The optimal removal efficiency of Chl-a is high to 97.13% in the system and it is a new method to inactivate algae.

Key words: pulse discharge; *Microcystis aeruginosa*; Chl-a concentration; removal efficiency