

含氯消毒剂杀灭船舶压舱水中 3 种优势赤潮藻种的实验研究

杨浩¹ 陈帆¹ 熊焕昌¹ 杨清双¹ 李振华² 梁君荣² 邢小丽² 高亚辉²

(1.厦门出入境检验检疫局,厦门 361012;2.厦门大学,厦门 3610005)

摘要 [目的] 研究含氯消毒剂在实验室水平对船舶压舱水中赤潮藻的杀灭效果,为现场实验提供理论依据。[方法] 通过测定叶绿素 a 的含量,比较药物作用前后的藻细胞数量,反映药物对试验藻种的量效和时效关系。[结果] 药物浓度、作用时间与杀灭效果呈现正相关趋势,但较高的作用浓度决定了高昂的投药成本和潜在的环境代价。[结论] 含氯消毒剂不宜单独用于杀灭压舱水中的赤潮藻类,可以考虑作为压舱水综合处理体系中的高层次处理方法。

关键词 络合氯;消毒剂;压舱水;赤潮藻;杀灭效果

[中图分类号] R128 [文献标识码] B

随着世界经济一体化进程的发展,我国已成为世界航运枢纽之一,每年进入我国的国际航行船舶数量不断增加,船舶压舱水转运日益频繁。压舱水的无序排放可造成外来病原体和有害海洋生物的入侵等危害,外来赤潮藻的输入和赤潮蔓延就是其中之一。然而,由于压舱水所在的特殊环境和海水复杂的理化特性等原因,目前传统的水处理方案对压舱水中的有害赤潮藻的控制效果都不甚明了。为研究时下主流水消毒剂对船舶压舱水有害赤潮藻的杀灭效果,建立科学可行的压舱水除藻剂评估模型,从而为今后开展现场试验提供理论依据,本文研究了含氯消毒剂在实验室水平对压舱水中 3 种常见的赤潮藻种的杀灭效果。

1 材料与方法

1.1 来自压舱水赤潮生物的选择和培养 中肋骨条藻(*Skeletonema costatum*)分布广,拟菱形藻(*Pseudo-nitzschia* sp.)是潜在的有毒种类,裸甲藻(*Gymnodinium* sp.)的部分种类也具有毒性。这 3 个种类常在压舱水中出现,也是经常引发赤潮的物种^[1]。藻种由厦门大学生命科学学院硅藻实验室提供,分离于压舱水,培养基是 f/2 自然海水培养液经过高温高压灭菌。实验前 2 周将保存的藻种转移到三角瓶中进行扩大和驯化培养。把三角瓶置于光照培养箱中,温度控制在(21±1),光照强度约为 3 000 lx,光暗比 L:D=12:12,当初始细胞数达到一定浓度时,即在指

数生长期时用于除藻实验。

1.2 除藻剂的配制 含氯消毒剂选择江苏南京万福金安生物技术有限公司生产的万福金安“防疫型”消毒片剂,主要有效成份为络合氯,有效氯含量为 500±20mg/片,配成一定浓度的溶液备用。

1.3 杀藻实验及测量方法 每一种藻准备 9 只 250ml 锥形瓶,各加入藻液 200ml(骨条藻、拟菱形藻、裸甲藻 3 者浓度大约分别为 1.5×10^5 cell/ml、 6×10^4 cell/ml、 3.2×10^5 cell/ml),并在其中 8 只锥形瓶中加入一定量除藻剂,最终分别配制成体积分数为 0.5×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 和 1000×10^{-6} 共 8 个梯度的溶液,最后一瓶不加消毒剂,设为空白对照。每次间隔 30min 取样 20ml,用比色法测定叶绿素 a 的含量来测量其中藻细胞的数量,最终计算出药物的作用效果。

1.4 叶绿素方法 将培养物摇匀,取适量样品加 0.5ml 的碳酸镁悬浮液(1 000ml 蒸馏水中加入 1g 碳酸镁配制而成),转入离心管中,离心 10min(3 500 r/min),去除上清液,收集细胞。

收集到的细胞,加 2ml 体积分数为 90%的丙酮溶液(9 份体积的丙酮加 1 份体积的蒸馏水配制而成),在室温下用超声波破碎 15min。将提取液转入有刻度的具塞离心管中,用约 1ml 体积分数为 90%的丙酮溶液洗匀浆器或研钵,并将洗涤液倒入上述离心管中,如此重复 1~2 次,最后定容为 5ml,离心 3min(3 500r/min),静置 1~2min,以上操作均在暗处进行。

取上层清液,用光径为 1cm 的比色皿在 750nm、663nm、645nm、630nm 波长处分别测定它们的光密度。为减少试剂以及操作引起的误差,用体积分数为 90%的丙酮溶液,作为比色测定时调节零点的空白对照。叶绿素 a、b 和 c 分别在 663nm、645nm、630nm 波长处存在吸收峰值。在 750nm 处测得的 OD 用于校正浊度。

$$Ca=11.64(OD663)-2.16(OD645)+0.1(OD630)$$

式中 Ca 为提取液中叶绿素 a 的含量;OD645、OD630 和 OD663 均为校正后的 OD (即分别减去 OD750)。

单位体积培养物中叶绿素 a 的含量为:

叶绿素 a 的含量=(Ca × 提取液体积)/过滤培养物体积

灭藻率=(对照样叶绿素 a 含量- 实验样叶绿素 a 含量)/对照样叶绿素 a 含量 × 100%

2 实验结果

表 1 含氯消毒剂杀灭骨条藻的量效——时效表 (%)

体积分数 (1×10 ⁻⁶)	杀灭时间 (min)					
	30	60	90	120	150	180
20	28.67	30.68	30.6	40.96	49.67	48.29
40	30.68	37.69	60.14	80.35	57.62	85.31
60	35.57	48.29	64.91	82.47	60.61	99.33
80	48.33	64.91	76.17	94.37	84.84	99.85
100	60.14	73.26	84.84	96.10	100.00	100.00
150	83.26	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
200	98.11	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
300	99.44	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

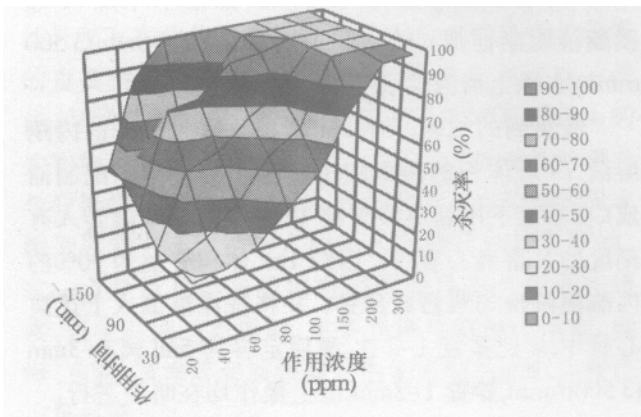


图 1 含氯消毒剂杀灭骨条藻的量效——时效图

表 2 含氯消毒剂杀灭拟菱形藻的量效——时效表

体积分数 (1×10 ⁻⁶)	杀灭时间 (min)					
	30	60	90	120	150	180
20	45.04	56.55	62.61	78.68	81.12	83.94
40	74.82	77.5	81.12	97.84	98.45	99.34
60	83.84	87.08	87.13	98.45	99.44	100.00
80	93.85	99.44	100.00	100.00	100.00	100.00
100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
150	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
200	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
300	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

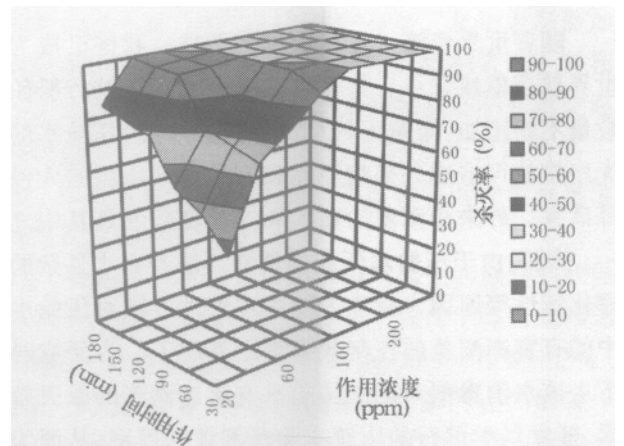


图 2 含氯消毒剂杀灭拟菱形藻的量效——时效图

表 3 含氯消毒剂杀灭裸甲藻的量效-时效表 (%)

体积分数 (1×10 ⁻⁶)	杀灭时间 (min)					
	30	60	90	120	150	180
20	36.11	32.55	39.8	51.1	57.64	79.82
40	63.04	71.57	57.21	85.22	81.95	88.49
60	61.12	71.5	67.59	86.35	99.32	100.00
80	66.67	87.7	89.91	99.29	100.00	100.00
100	64.25	89.84	199.57	100.00	100.00	100.00
150	59.35	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
200	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
300	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

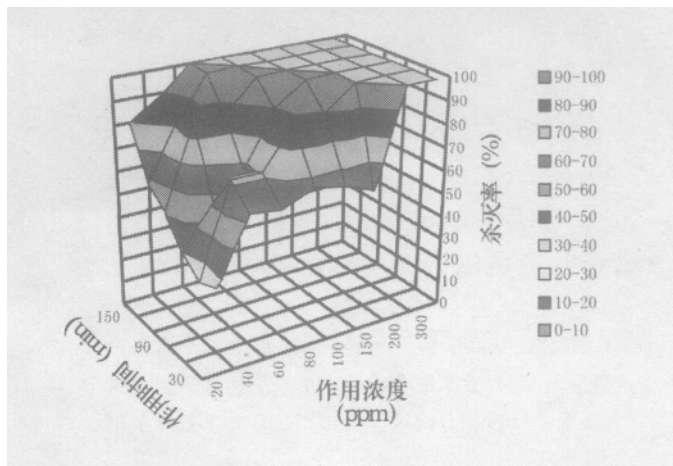


图 3 含氯消毒剂杀灭裸甲藻的量效-时效图

从上述数据可以得出, 含氯消毒剂对 3 种赤潮藻种的杀灭率随着作用时间和作用浓度的增加而上升。经统计分析后可得, 在较低的作用浓度下(体积分数为 60×10^{-6} 以下), 对 3 种藻的杀灭率与作用时间有直线回归趋势, 且相关系数 r 值均 >0.8 , P 值 <0.05 。

3 个量效-时效图还表明, 3 种藻对含氯消毒剂的耐受程度不一: 骨条藻耐受性较强, 拟菱形藻较弱, 裸甲藻居中。

3 讨论

(1) 含氯消毒剂是强氧化性的化学物, 可能的杀藻机理是: 作用于藻类吡咯环, 氧化叶绿素, 使其新陈代谢终止、蛋白质的合成中断, 最终导致藻类死亡^[2]。从上述结果可以看出: 药物浓度越高、作用时间越长, 杀灭效果越好, 直到杀灭率达到 100%。

(2) 由于消毒之后的压舱水将按规定排入作业海域, 本着经济、环保的原则, 在能满足消毒效果的前提下, 应适当延长药物作用时间, 减低投药量。根据笔者在部分商船上调查的结果, 2h 的作用时间基本不会影响船舶在港作业(即商船在该时段内能在不排放压舱水的情况下装载货物)。取作用时间为 120min, 分别以 3 种赤潮藻的作用浓度和杀灭率(不包括 100%) 绘制成散点图, 根据散点图的趋势线分析可以得出 3 种赤潮藻的直线回归方程。分别以杀灭率 85% 和 90% 的值分别代入直线回归方程, 可得出 3 种赤潮藻的作用浓度分别为: 体积分数为 70×10^{-6} 、 27×10^{-6} 、 56×10^{-6} 、和 78×10^{-6} 、 37×10^{-6} 、 63×10^{-6} 。3

种赤潮藻对含氯消毒剂的耐受能力不同, 可能是 3 种藻类细胞壁结构不同所致^[3]。

(3) 压载水舱易于腐蚀, 腐蚀产物是还原能力很强的复合物, 能与消毒剂起化学反应, 而消毒剂(臭氧、氯气、二氧化氯等)所产生的氧化环境会在防护不好的水舱区域进一步促进腐蚀的发生和发展^[4]; 另外, 压载水舱通常含有大量的沉淀物, 这些沉淀物中又含有大量耗氧性的有机物^[5]。因此, 可以预期, 在压载水舱的环境下, 实际加药量要明显高于上述的理论值, 以体积分数为 100×10^{-6} 的作用浓度计算, 消毒 10 000t 的压舱水, 所需要的该含氯消毒剂可达到 2t。姑且不论其对海洋环境和压载舱完整性的影响, 仅搬运和投药的耗时就不合实际。据此, 笔者认为: 含氯消毒剂不宜单独用于杀灭压舱水中的赤潮藻类。

(4) 大多数船舶的操作环境各不相同, 它们所汲取的压舱水的生物内容也变化万千, 除了赤潮藻类, 细菌、病毒、以及一些软体动物等都可能通过压舱水转运, 对人体健康和海洋环境造成潜在危害。因此, 压舱水处理因对象不同而方法各异。Oemcke(1999)认为, 在今后一段时期, 应将几种处理方法结合起来, 建立一个多层次的综合处理体系, 即初级的固体分离系统、2 级的紫外辐射处理系统、以及 3 级的消毒剂处理系统^[6]。在此层次上, 含氯消毒剂能更有针对性地、以较低的成本和环境代价杀灭处理对紫外辐射耐受的靶生物或病原体。

参 考 文 献

- 1 杨清双, 杨浩, 熊焕昌, 等. 赤潮藻经船舶压舱水输入厦门港风险分析. 南中国海红潮的关键研究. 香港: 南中国海赤潮学会, 2006, 102-103
- 2 刘俊杰, 刘文军, 朱梅. ClO_2 对藻杀灭效果的研究. 中国市政工程, 2005, (3): 38-39
- 3 田宝珍, 曲久辉, 雷鹏举. 饮用水水源的化学灭藻. 环境化学, 2001, 65-69
- 4 Thompson Clarke Shipping Ballast Water Management Study. Australian Quarantine and Inspection Service. Ballast Water Management Series, Report No. 4.1993
- 5 Oemcke, D.J. & van Leeuwen, J. Potential of Ozone for Ballast Water Treatment. Australian Quarantine and Inspection Service, 1998
- 6 Oemcke D.J. The Treatment of Ships' Ballast Water. EcoPorts Monograph Series, 18:50-71

[收稿日期: 2006-10-20]