DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.2014.07.046

基于强电离放电技术制备羟基自由基的船舶压载 水处理系统设计

陈 操 ¹, 孟祥盈 ¹, 白敏冬 ^{1,2}, 孙 健 ¹, 孟凡鹏 ¹ (1. 大连海事大学环境工程研究所, 大连 116026; 2. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361005)

摘 要:船舶压载水的交换可能致使海洋中不同海域生物的交互入侵,打破原有海域生态系统的平衡,为此,研究了一种基于强电离放电方法规模化制备羟基自由基技术的新型船舶压载水处理系统。该系统利用大气压下强电场电离放电,将氧气和气态水充分电离,离解产生大量氧活性粒子,并通过高速射流,在管路中完成空化效应,制备高浓度羟基溶液,实现在船舶压载水装载过程中快速、高效的杀灭有害微生物和病原体。实验结果显示,压载水经过质量流量为 10 t/h 的压载水处理系统处理后,藻和细菌被全部杀灭,致死率达 100%。在 48 h 和 120 h 两个时间点对处理舱进行检测,未发现有再生现象发生。除此之外,比较处理前后水质参数及生物学指标变化情况,经羟基处理后丙二醛(MDA)浓度有明显升高,而水中 BOD、COD 质量浓度明显降低。通过对 MDA 检测,羟基杀灭机制很可能是通过影响细胞脂质过氧化进程来完成。处理后压载水的水质得到了明显改善,减轻了压载水排放过程中对排放水域的环境压力。

关键词:强电场放电;羟基自由基;微生物杀灭;丙二醛;脂质过氧化;水质变化

Treatment System of Ballast Water in Oceanic Ships Using Hydroxyl Radical (•OH) Based on Strong Electric-field Discharge

CHEN Cao¹, MENG Xiangying¹, BAI Mindong^{1,2}, SUN Jian¹, MENG Fanpeng¹

- (1. Institute of Environmental Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 16026, China;
 - 2. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Exchanging ballast water from ships might cause the interactive bio-invasion of different seawater, and break ecological balance. Therefore, we described a ship ballast water system which generates hydroxyl radical from strong electric field ionization discharge. The discharge at atmospheric pressure could ionize O_2 in air and gaseous H_2O to form a large amount of oxygen active particles, which were injected into a tube of the ballast water treatment system to generate a high concentration of •OH solution through the cavitation effect. The •OH solution could kill harmful micro-organisms in ballast water quickly and efficiently. Test results showed that, after being treated by the system at a flow speed of 10 t/h, the single-cell algae and bacteria in ballast water were almost completely eliminated, and the micro-organisms did not reactivate at 48 h and 120 h. In the treated ballast water, the concentration of malondialdehyde (MDA) obviously increased while BOD and COD decreased significantly. According to the MDA test, •OH probably kills algae and bacteria though preoxidating their cytolipin. The treatment can effectively lower the pollution from the ballast water. The results indicate that solution of high •OH concentration significantly improves the quality of ballast water, hence it relieves the environmental threats of the ballast water discharge on local marine system.

Key words: strong electric-field discharge; hydroxyl radical; micro-organisms killing; malondialdehyde (MDA); lipid peroxidation; water quality

基金资助项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) (2012AA062609); 国际科技合作项目(2010DFA61470); 国家杰出青年科学基金(61025001)。 Project supported by National High-tech Research and Development Program of China (863 Program) (2012AA062609), International Science and Technology Cooperation Project of China (2010DFA61470), National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (61025001).

0 引言

随着经济全球化的发展,海洋航运业已经成为了世界贸易体系中最为重要的环节之一。目前,全世界范围内,约90%的货物都是通过船运这一途径进行运输^[3]。但伴随着越来越多货物运输的同时,每年,约有100亿吨船舶压载水通过这9万多艘船只在世界各地进行交换,这些压载水的交换,不仅带来了海洋中不同海域生物的交互入侵而且打破了原有海域生态系统的平衡^[1-2]。

外来生物入侵作为海洋环境四大威胁之一,对 环境的破坏尤为严重[4]。而船舶压载水正是外来生 物传播最为主要的途径^[5]。不完全统计,已知的生 物入侵中,约有500种生物物种是由船舶压载水运 输的[6]。每年,全球范围内由压载水中外来生物入 侵引起的经济损失高达数十亿美元,更为严重的是, 这一数字还在逐年增加。在德国,已知入侵生物种 类已达 100 余种。美国旧金山湾附近, 共有超过 212 种外来生物被发现。而在北美水生外来物种数已经 超过了 250 种[7]。目前,在中国,已经被确认的入 侵生物高达 400 余种[8]。这些外来生物的到来,不 仅对经济造成了巨大的影响,而且对生态环境的威 胁更是远远超出想象。为了从根本上解决船舶压载 水排放对生态环境所造成的影响,国际海事组织 (IMO)于 2004 年 2 月制定了"船舶压载水和沉积物 控制和管理国际公约》。公约中对船舶压载水运输及 排放的标准及管理进行了详细的规定。这一公约的制 定对未来海洋环境的保护起到了积极的引导作用。

目前,国际上船舶压载水处理的几种主要方式,电解^[9-10]、紫外线(UV)^[10-11]、和臭氧^[10,12]。这几种方法应用都较为广泛,然而,这几种处理方法,都各自存在有不足。例如:电解法中较高的能耗以及电解副产物 NaClO 的产生; UV 照射法中较长的处理时间(30~100 s)以及生物体的再生; 相比较而言,臭氧法是压载水处理中最为有效的,但臭氧处理的同时会对压载舱舱体产生明显的腐蚀增强。这些技术上的不足,使得目前所使用的传统压载水处理工艺不能从根本上满足压载水短时间、低成本、无二次污染的处理要求。

为此,本文介绍了一种新型的压载水处理技术——羟基自由基(•OH)处理技术,这种技术基于高级氧化技术(AOT)^[13],通过诱导产生大量羟基自由基,并引起一系列的连锁链反应的过程。本方法是通过

利用羟基自由基诱发一系列自由基链反应,攻击水中污染物和微生物,使之降解、矿化,并最终降解为 CO₂、H₂O 和其他无害物质。这一技术的出现为船舶压载水绿色、无污染的处理提供了新的解决途径。

1 材料和方法

利用大气压强电场电离放电,使电子加速并具有较高能量(10 eV),进而使气体分子离解、重组的物理化学过程。在放电发生时,整个放电窄间隙中形成大量的放电通道,形成微流注与微辉光交替放电模式^[14-15]。当 O₂ 和气态的 H₂O 在这种放电模式作用下,会诱发一系列的等离子体化学反应。最终产生高浓度的氧活性粒子^[16-17],如图 1 所示。

在此基础上,设计了强电场放电等离子体反应 器如图 2 所示。在放电极和接地极之间的放电间隙 为 0.25~0.47 mm 的条件下, 以厚度为 0.2 mm 的 αAl₂O₃作为放电介质层。当在电场的两极加上频率 为 5~20 kHz、电压峰值为 8~20 kV 的高频高压时, 电场强度 $E \ge 100 \text{ kV·cm}^{-1}$ 、电子平均能量 $\ge 10 \text{ eV}$ 、 电子数密度≥10¹⁴cm⁻³, 电离占空比≥2%。尤其在放 电通道中大部分电子可以获得 12 eV 以上高能量, 高能量电子的产生最终确保放电间隙内气体分子被 激励,高速离解形成等离子体。正是由于强电场下 电子所获得的能量远高于氧气和水分子离解所需之 能量,因此当 O2 和气态 H2O 通过等离子体发生器 时,被高速离解,进而诱发一系列等离子体反应, 生成以 \bullet OH 自由基为主的, 包含有 O_2 、 O_2 +、 H_2 O+、 H₂O₂ 以及 O₃ 等的活性氧粒子,并通过文丘里 (Venturi)高速射流作用,最终在水中形成高浓度羟 基溶液。

2 实验系统及参数

图 3 为设计并研发出的质量流量为 10 t/h 的船

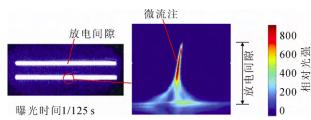


图 1 强电场放电过程中单个微流注形成示意图

Fig.1 Schematic of the formation of micro streamer in strong-field ionization discharge

舶压载水处理系统。利用该系统我们对船舶压载水中入侵生物进行处理实验。实验所用海水取自大连广鹿岛海域。盐度为 32.1 PSU (practical salinity unit),水温 21.8 °C。由于•OH 在压载水中经过较为复杂的链反应,转化为其他活性粒子如 O_2^- 、 O_2^+ 、 O_3 、 H_2O^+ 、 H_2O_2 等,因此,海水中羟基浓度,我们以水中总氧化剂(total residual oxidant,TRO)作为标定。TRO 浓度使用余氯在线分析仪(美国哈希公司 CL17)和 NN-二乙基对苯二胺(NN-diethyl-p-phenylenedi-amine,DPD)分光光度方法^[18] 使用分光光度计(英国西塞尔公司 CE2501)进行检测。

根据国际海事组织(International Maritime Organization, IMO)G8 导则,压载水处理实验中,以微生物作为研究对象,对象的选择应遵循如下原则:浮游植物需包含 3 门 5 种,尺寸<50 μ m;细菌包含大肠杆菌和肠球菌,总菌落数密度需> 10^4 CFU·mL $^{-1}$ (细菌菌落数记为 colony-forming units,CFU)。因此,在本次实验中,选择了总细胞数密度为 1.12×10^4 mL $^{-1}$ 的 5 种微藻进行处理。这 5 种微藻分别为甲藻门的米氏凯伦藻和亚历山大藻,硅藻门的筒柱藻,绿藻门的扁藻和红藻门的紫球藻。藻细胞数密度分别为 0.26×10^4 、 0.18×10^4 、 0.20×10^4 mL $^{-1}$ 。同样依据 G8 导则,3 种细菌(异氧细菌,大肠杆菌,肠球菌)被选定作为检

测指标,其菌落数密度分别为 1.95×10⁴、0.92×10⁴、0.65×10⁴ CFU·mL⁻¹。本次实验 TRO 处理质量浓度为 2.2 mg/L。实验周期为 5 d,包含有对照舱和处理舱检测。并分别在 24 h、48 h、120 h 的时间点上对处理前后压载水进行检测,检测采取多点取样,3次平行的方式进行,以尽可能降低实验误差。

3 结果与讨论

压载水处理的 5 d 实验结果如表 1 和表 2 所示: 1.12×10^4 mL $^{-1}$ 微藻和 1.95×10^4 CFU·mL $^{-1}$ 细菌经由 10 t/h 羟基自由基处理系统处理,处理质量浓度为 2.2 mg/L。对处理后水样进行检测,结果表明,微 藻的细胞数密度降低至 6 mL $^{-1}$,细菌的菌落数密度降低至 0.87 CFU·mL $^{-1}$ 。处理后压载水中生物含量

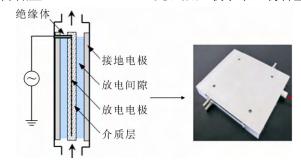
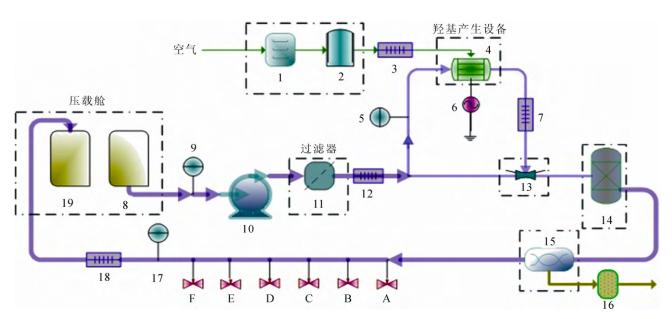


图 2 强电场放电等离子体发生器示意图

Fig.2 Schematic diagram of the reaction for strong-field ionization discharge



1—空气压缩机; 2—制氧机; 3,7,13,18—流量计; 4—羟基产生设备; 5,9,17—压力表; 6—高频高压电源; 8—压载舱; 10—离心泵; 11—过滤器; 13—文丘里; 14—液液混合器; 15—气液分离器; 16—尾气处理器; 19—处理舱 A-F 取样点图 3 羟基自由基压载水处理系统流程图

Fig.3 Schematic of ballast water treatment equipment

均低于 IMO D-2 排放标准规定浓度(藻类细胞数密度<10 mL⁻¹; 大肠杆菌菌落数密度<2.5 CFU·mL⁻¹; 肠球菌菌落数密度<1 CFU·mL⁻¹)。且分别在 24 h、48 h、120 h 时间点上对对照舱和处理舱样品进行检测,结果显示,直到第 5 天处理舱中生物并无再生现象的发生。这是由于处理舱水中 TRO 持续的抑制作用所导致,TRO 的存在有利于阻止藻类和细菌的再生。

为了更好地说明处理舱中 TRO 的变化情况,我们持续监测了 5 d 实验过程中处理舱中 TRO 浓度变化(如图 4),结果显示,TRO 浓度随时间的延长逐渐降低,前 12 h,TRO 的衰减较为迅速。在那之后,衰减速度减慢。在第 5 d 时基本衰减完全。这一结果说明了主要反应阶段是前 12 h,在这一阶段水体中活性物质氧化能力最强。根据 IMO 压载水活性物质排放标准,经由活性物质处理后的压载水需在压载舱中保存 5 d,TRO 质量浓度<0.20 mg/L 方可允许排放。因此,经由羟基自由基处理系统处理后的压载水在第 5 天时已满足排放要求,可正常排放。

除了时间条件以外,不同的条件参数也同样会对系统 TRO 产生影响。本实验中选择 3 个参数进行分析,温度、盐度和 TSS(总悬浮物)。如图 5 所示,TRO 的变化主要受温度和 TSS 的影响。从 10 ℃至 30 ℃温度的变化将导致 TRO 质量浓度从 3.05 mg/L 降低至 1.42 mg/L。这是因为温度会在很大程度影响活性粒子的溶解效率。对比温度的影响,TSS 对 TRO 浓度的影响略小,但 TRO 质量浓度也会随着 TSS 的含量升高逐渐降低。同样,如图 5(c),改变水中盐度条件,并不会引起 TRO 浓度明显的波动。由于船舶在装载压载水的过程中,所装载海域海水条件都不尽相同,因此往往包含有不同密度的生物总群数量,为了进一步检测本系统在不同生物浓度下的处理效果,针对不同浓度微薄的致死效果进行了系统实验,实验结果如图 6,在微藻总细胞

数密度分别为 1.1×10⁴、0.52×10⁴、0.3×10⁴ mL⁻¹ 的 梯度条件下,压载舱中藻细胞数密度随着系统中•OH 的持续注入,TRO 质量浓度的不断升高,而逐步降低,最终质量浓度降低至零。如图,不同的藻细胞数密度所需的致死 TRO 质量浓度也不相同,总体来说,藻细胞数密度越高所需 TRO 质量浓度也越大。3 个梯度中 1.1×10⁴ mL⁻¹ 藻细胞数密度下所需 TRO 质量浓度为最高。

但通过观察整体的衰减规律,可以发现,虽然初始藻细胞数密度不同,但经过•OH 处理后,却呈现出大致相同的致死趋势,在 TRO 质量浓度范围在 0~0.8 mg/L 时,藻细胞数密度并没有发生较为明显的降低。这是由于此时•OH 更多的在与水中更容易与之相结合的化学物质和细菌相结合,并且藻自身的防御机制也在发挥作用,保护其细胞活性。随着•OH 注入量的增加,TRO 质量浓度超过 0.8 mg/L,此时,致死拐点出现,藻细胞开始大量死亡,最终随着 TRO 质量浓度不断升高,压载水中藻类全部被致死。

同时针对不同 TRO 质量浓度与细菌致死效果 间关系进行了系统实验,实验菌种为大肠杆菌、肠

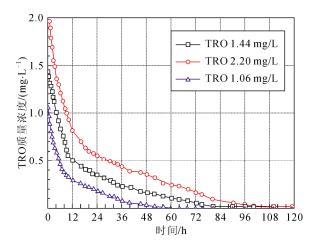


图 4 不同质量浓度 TRO 在 120 h 内的衰减

Fig.4 Different concentrations of TRO decay within 120 h

表 1 5 d 压载水处理实验结果 1

Table 1 Five days ballast water treatment experiment result 1

检测项目		TRO 质量浓度	细胞数密度/mL ⁻¹						
197.4次9~	火口	$/(mg\cdot/L^{-1})$	米氏凯伦藻	亚力山大藻	筒柱藻	扁藻	扁藻 紫球藻 总藻		
01.(0.1)	对照舱		0.26×10^4	0.18×10^4	0.20×10^4	0.28×10^4	0.20×10^4	1.12×10 ⁴	
0 h(0 d)	处理舱	2.2	0	1	3	1	1	6	
40 1-(2-1)	对照舱		0.20×10^4	0.15×10^4	0.16×10^4	0.22×10^4	0.15×10^4	0.86×10^4	
48 h(2 d)	处理舱	0.36	0	0	0	0	0	0	
1201/5 1)	对照舱		0.14×10^4	0.10×10^4	0.11×10^4	0.11×10^4	0.10×10^4	0.56×10^4	
120 h(5 d)	处理舱	0.00	0	0	0	0	0	0	

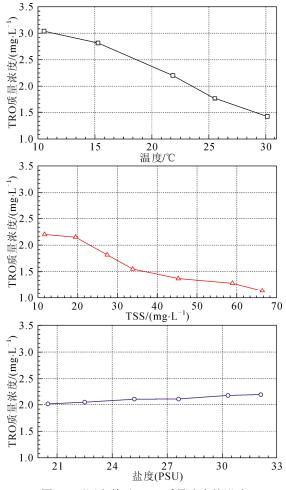


图 5 不同参数对 TRO 质量浓度的影响

Fig.5 Effect of different parameters on TRO concentration

表 2 5 d 压载水处理实验结果 2

Table 2 Five days ballast water treatment experiment result 2

接/(mg·L ⁻¹) 大肠杆菌 肠球菌 昇氧细菌 日本 日本 日本 日本 日本 日本 日本 日	检测项目		TRO 质量浓	菌落数密度/(CFU·mL ⁻¹)				
0 h(0 d) 处理舱 2.2 0.33 0.21 0.87 48 h(2 d) 对照舱 0.90×10 ⁴ 0.62×10 ⁴ 1.91×10 ⁴ 处理舱 0.36 0.15 0.10 0.45 对照舱 0.87×10 ⁴ 0.60×10 ⁴ 1.86×10 ⁴			_	大肠杆菌	肠球菌	异氧细菌		
女理舱 2.2 0.33 0.21 0.87 対照舱 0.90×10 ⁴ 0.62×10 ⁴ 1.91×10 ⁴ 处理舱 0.36 0.15 0.10 0.45 対照舱 0.87×10 ⁴ 0.60×10 ⁴ 1.86×10 ⁴	0 1/(0 4)	对照舱		0.91×10^4	0.65×10^4	1.95×10 ⁴		
48 h(2 d) 处理舱 0.36 0.15 0.10 0.45 120 h(5 d) 対照舱 0.87×10 ⁴ 0.60×10 ⁴ 1.86×10 ⁴	o n(o a)	处理舱	2.2	0.33	0.21	0.87		
处理舱 0.36 0.15 0.10 0.45 对照舱 0.87×10 ⁴ 0.60×10 ⁴ 1.86×10 ⁴	40 1.(2 4)	对照舱		0.90×10^4	0.62×10^4	1.91×10^{4}		
120 h(5 d)	48 n(2 u)	处理舱	0.36	0.15	0.10	0.45		
处理舱 0.00 0.11 0.08 0.36	120 k/5 J)	对照舱		0.87×10^{4}	0.60×10^4	1.86×10^{4}		
	120 n(3 d)	处理舱	0.00	0.11	0.08	0.36		

球菌以及异氧细菌,其菌落数密度分别为 0.91×10⁴、 0.65×10⁴和 1.95×10⁴CFU·mL⁻¹。如图 7 所示,随着 TRO 质量浓度升高,压载水中细菌的菌落数密度快速降低。比较大肠杆菌和肠球菌总体的致死趋势,两者之间没有显著差异,都较为快速的被羟基杀死。在 TRO 质量浓度达到 1.5 mg/L 时大肠杆菌和肠球菌被致死完全。比较藻类在羟基作用下致死的趋势,很容易可以发现细菌致死所需 TRO 质量浓度更低,且死亡更为迅速,这是由于与真核藻类细胞相比,

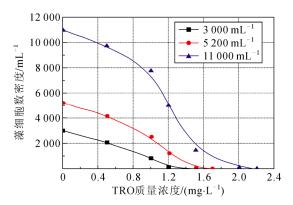


图 6 TRO 对不同浓度藻的致死影响

Fig.6 Effect of •OH radicals on different algae

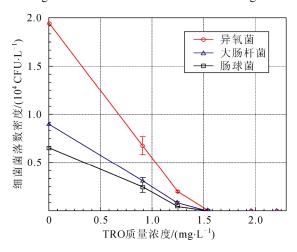


图 7 TRO 对细菌的致死影响

Fig.7 Effect of •OH radicals on bacteria

细菌的结构较为简单, 肽聚糖组成的细胞壁, 不能有效地防御•OH 的侵入, 因此, •OH 能够很有效地对其氧化致死。

生物体内很多脂类包含有大量的不饱和脂肪酸。特别在生物膜的磷脂层中,不饱和脂肪酸含量极高。由于不饱和脂肪酸双键较大的电子云密度,因此其化学性质很不稳定,非常容易被羟基自由基等氧化破坏,发生过氧化损伤,产生含有细胞毒性的脂质过氧化物质^[19]。

丙二醛(MDA)作为脂质过氧化终产物,通常被用于表达自由基作用下,细胞膜脂质过氧化程度。近几年来,用 MDA 间接表达细胞膜损伤程度的研究 多 有 报 道 ^[20]。 吴 东 海 等 人 在 2013 利用 UV/Ag-TiO₂+O₃ 的技术处理船舶压载水实验中,处理后压载水中大肠杆菌细胞膜损伤的程度就是利用 MDA 值作为判定的标志物^[21]。鉴于此,在本次实验中,我们也通过检测羟基处理前后 MDA 浓度的变化情况来表达藻细胞损伤程度。

如图 8 所示,随着 TRO 质量浓度的增加,MDA 浓度也随之升高,TRO 在 0~1.5 mg/L 的质量浓度范围时,MDA 值的增加最为显著;当 TRO 在 1.5~2.0 mg/L 质量浓度区间时增幅开始减缓,最终在 2.0~2.5 mg/L 这一范围 MDA 浓度几乎不变。以上结果说明,随着羟基的加入,初始阶段,细胞膜上不饱和脂肪酸逐渐发生氧化效应,细胞脂质过氧化程度加剧,这一阶段 MDA 大量产生。随着羟基浓度的升高,损伤细胞数量也随之不断增多,此时,大量细胞已经不能保证细胞膜的完整性,MDA 的增幅开始趋于平缓,最终当 TRO 质量浓度达到 2.0 mg/L 时,此时绝大部分细胞已经被氧化完全,MDA 已不能产生。MDA 变化情况与之前羟基对藻致死效果数据相一致。由此推断羟基对藻细胞的致死影响可以通过对细胞膜的氧化损伤来完成。

5 d 压载舱中水质指标检测结果,如表 3 所示, 对比对照舱和处理舱,3个常规水质参数:温度、 盐度、pH 值几乎没有变化。盐度、pH 和温度是影 响水质环境的重要因素, 尤其对水环境中生物生长 和存活有显著的影响。从这方面来说,羟基自由基 的处理不会从根本上改变原有海域水体生态环境。 与之不同,经羟基系统处理后,压载水的浊度和总固 体悬浮物(TSS)质量浓度明显降低。影响水体浊度的 因素中主要包括无机的泥沙、碎石等较大的颗粒物, 或是难溶的有机杂质。这些悬浮的颗粒污染物,会 使水体变得浑浊,透明度降低。本处理系统中包含 有一个盘式过滤器单元,过滤器会将粒径大于 50 μm 的泥沙,碎石等较大的杂质过滤,除掉,从而 使水体澄清。此外•OH 的强氧化降解作用也会使一 些难溶的有机杂质和颗粒降解成可溶的有机小分子 甚至是水和无机盐,以上这两方面的作用使处理以 后的压载水浊度大大降低,相应的 TSS 质量浓度也 大幅减少氧化还原电位(oxidation reduction potential, ORP)表征的是水体中氧化性或还原性的相对 程度。从监测结果来看,处理后压载水较比原海水 具有更强的氧化能力。这是由于羟基处理后压载水 中含有较高质量浓度的 TRO 所致,随着 TRO 浓度 的不断衰减, 水体的氧化能力不断下降, 因而表现 为 ORP 值也随之下降, 最终在第 5 天降至与原样相 接近。从另一个角度分析,也正是基于这种氧化能 力的变化, 处理后的压载水才能因此有效抑制水中 藻类和细菌再生的现象的发生。

生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)

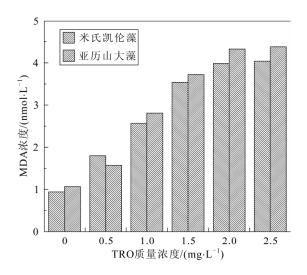


图 8 •OH 对藻细胞中 MDA 影响 Fig.8 Effect of •OH radicals on MDA concentration

和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)是水质监测中重要的指标。通过对 BOD 和 COD 质量浓度的测定,可以较为便捷地监测水中有机物含量及水体污染状况。•OH 由于其高效的氧化性和广泛的选择性,因此,它可以充分地降解水中有机物^[22]。经羟基系统处理后的压载水中 BOD 和 COD 质量浓度明显降低。基于以上检测结果,可以认为•OH 可以有效地减少污染物,净化水体。

4 结论

- 1) 5 d 压载水处理实验证明, $1.12 \times 10^4 \text{ mL}^{-1}$ 微藻和 $1.95 \times 10^4 \text{ CFU·mL}^{-1}$ 的细菌经由 10 羟基自由基处理系统处理。处理舱中样本的检测结果显示,藻细胞数密度< 10 mL^{-1} 。细菌菌落数密度< 1 CFU·mL^{-1} 。致死率近 100%。并且通过在 24 h、48 h、120 h时间点的检测,并未检测到再生现象的发生。
- 2) 从藻细胞内 MDA 质量浓度的检测推断,•OH 能够通过攻击细胞膜上的不饱和脂肪酸,诱发脂质过氧化的作用的发生,产生脂质过氧化终产物 MDA。从而引起细胞损伤,最终导致细胞死亡。但这一致死机制的具体进程仍需要后续的研究来加以证明。
- 3) 从羟基处理前后水质的对比检测不难发现, •OH 能够有效地起到降解水中污染物,净化水体的 作用。处理后压载水的污染程度降低,水质得到了 明显改善,从而大大减轻了压载水排放过程中对排 放水域的环境压力。
- 4)研究结果表明,利用大气压强电场放电的方法,规模制备羟基自由基,能够从根本上实现在

表 3 羟基处理前后水质参数变化情况

Table 3	Water qualities change after ballast water treatment(high salinity seawater))

样本	温度/℃	盐度 /PSU	рН	浊度 /NTU	固体悬浮物 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	溶解氧 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	氧化还原 电位/mV	COD 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)	BOD 质量浓度 /(mg·L ⁻¹)
对照舱	21.83	32.1	8.02	1.53	11.5	5.68	154.4	2.4	3.09
处理舱 0 d	21.85	32.1	8.01	0.63	5.7	6.27	495.9	0.8	0.91
处理舱 2 d	21.97	32.3	8.03	0.62	5.5	6.02	168.7	0.8	0.89
处理舱 5 d	21.92	32.2	8.02	0.60	5.0	5.81	165.2	0.8	0.87

压载水运输过程中快速、高效杀灭海洋入侵生物。 羟基自由基压载水处理系统能够满足 IMO《船舶压 载水和沉积物控制和管理国际公约》要求,具有较 为广阔的应用前景。

参考文献 References

- Ruiz G M, Fofonoff P W, Carlton J T, et al. Invasion of coastal marine communities in North America: apparent patterns, processes, and biases[J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 2000, 31: 481-531.
- [2] Niimi A J. Role of container vessels in the introduction of exotic species[J]. Marine Pollution Bulletin 2004, 49(9/10): 778-782.
- [3] 陈立侨,李云凯,侯俊利,等. 船舶压载水导致的生物入侵及其防治对策[J]. 华东师范大学学报:自然科学版,2005,12(5/6):40-48. CHEN Liqiao, LI Yunkai, HOU Junli, et al. A survey of managements of non-indigenous species via ballast water transport[J]. Journal of East China Normal University: Natural Science, 2005, 12(5/6):40-48.
- [4] International Maritime Organisation. GloBallast Programme: the problem[EB/OL]. [2014-02-11]. http://globallast.imo.org/index. asp?page= problem.htm.
- [5] Ruiz G M, Rawlings T K, Dobbs F C, et al. Global spread of microorganisms by ships[J]. Nature, 2000, 408(6808): 49-50.
- [6] 梁本固. 船舶压载水处理技术研究进展[J]. 价值工程,2011,1(26): 55-56.
 - LIANG Bengu. The newly treatment and advance of ballast water[J]. Value Engineering, 2011, 1(26): 55-56.
- [7] Gregory M R, Paul W F, James T C, et al. Invasion of coastal marine communities in North America: apparent patterns, processes, and biases[J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 2000, 31: 481-531
- [8] 丁 晖,徐海根,强 胜,等. 中国生物入侵的现状与趋势[J]. 生态与农村环境学报,2011,27(3): 35-41. DING Hui, XU Haigen, QIANG Sheng, *et al.* Status quo and trends of biological invasion into China[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2011, 27(3): 35-41.
- [9] Matousek R C, Hill D W, Herwig R P, et al. Electrolytic sodium hypochlorite system for treatment of ballast water[J]. Journal of Ship Production, 2006, 3(22): 160-171.
- [10] Efi T, Evan D. Technologies for ballast water treatment: a review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85(1): 19-32.
- [11] Wright D A, Dawson R, Moesel S M. A test of the efficacy of a ballast water treatment system aboard the vessel coral princess[J]. Marine Technology, 2007, 44(1): 57-67
- [12] Herwig R P, Cordell J R, Perrins J C, *et al.* Ozone treatment of ballast water on the oil tanker S/T Tonsina: chemistry, biology and toxicity[J]. Marine Ecology Progress Series, 2006, 324: 33-55.
- [13] Bai X Y, Zhang Z T, Bai M D, et al. Killing of invasive species of ship's ballast water in 20t/h system using hydroxyl radical [J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing. 2005, 25(1): 41-54.

- [14] 俞 哲,张芝涛,于清旋,等. 针板 DBD 微流注与微辉光交替生成的机理研究[J]. 物理学报,2012,61(19): 195-202.
 - YU Zhe, ZHANG Zhitao, YU Qingxuan, et al. Atmospheric pressure streamer and glow-discharge generated alternately by pin-to-plane dielectric barrier discharge in air[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(19): 195-202.
- [15] 李雪辰,赵欢欢,贾鹏英,等. 常压空气中大间隙介质阻挡放电特性[J]. 高电压技术, 2013, 39(4): 876-882. LI Xuechen, ZHAO Huanhuan, JIA Pengying, *et al.* Characteristics of dielectric barrier discharge in large air gap at atmospheric pressure[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(4): 876-882.
- [16] Bai M D, Zhang Z T, Xue X H, et al. Killing effects of hydroxyl radical on algae and bacteria in ship's ballast water and on their cell morphology[J]. Plasma Chemistry & Plasma Processing, 2010, 30(6): 831–840
- [17] 柳晶晶. 大气压 He/H₂O 等离子体放射流作用下生理盐水中 H₂O₂ 的生成[J]. 高电压技术,2013,29(9): 2241-2247. LIU Jingjing. Hydrogen peroxide formation in saline solution with atmospheric He/H₂O plasma jet[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(9): 2241-2247.
- [18] Jake C, Perrins A, William J. et al. Ozonation of seawater from different locations: formation and decayof total residual oxidant—implications for ballast water treatment[J]. Marine Pollution Bulletin. 2006. 52(9): 1023-33.
- [19] Ostrea E M, Cepeda E E, Fleury C A, et al. Red cell membrane lipid peroxidation and hemolysis secondary to phototherapy[J]. Acta Paediatrica, 2008, 74(3): 378–381.
- [20] Leutner S, Eckert A, Müller W E. ROS generation, lipid peroxidation and antioxidant enzyme activities in the aging brain[J]. Journal of Neural Transmission, 2001, 108(8/9): 955-67.
- [21] Wu D H, You H, Zhang R, et al. Ballast waters treatment using UV/Ag-TiO₂+O₃ advanced oxidation process with Escherichia coli and Vibrio alginolyticus as indicator microorganisms[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2/3): 714-718
- [22] 王慧娟,李 杰. 脉冲放电等离子体水处理体系中·OH 的作用[J]. 高电压技术, 2013, 39(7): 1698-1702.

陈操

WANG Huijuan, LI Jie. Effect of ·OH in pulsed discharge plasma system for wastewater treatment[J]. High Voltage Engineering, 2013, 39(7): 1698-1702.



1984—, 男,博士 主要从事大气压强电场放电技术在船舶 压载水有害微生物防治应用方面研究 E-mail: chencao198402@163.com

CHEN Cao

Ph.D.

收稿日期 2014-03-12 修回日期 2014-04-05 编辑 肖 铮