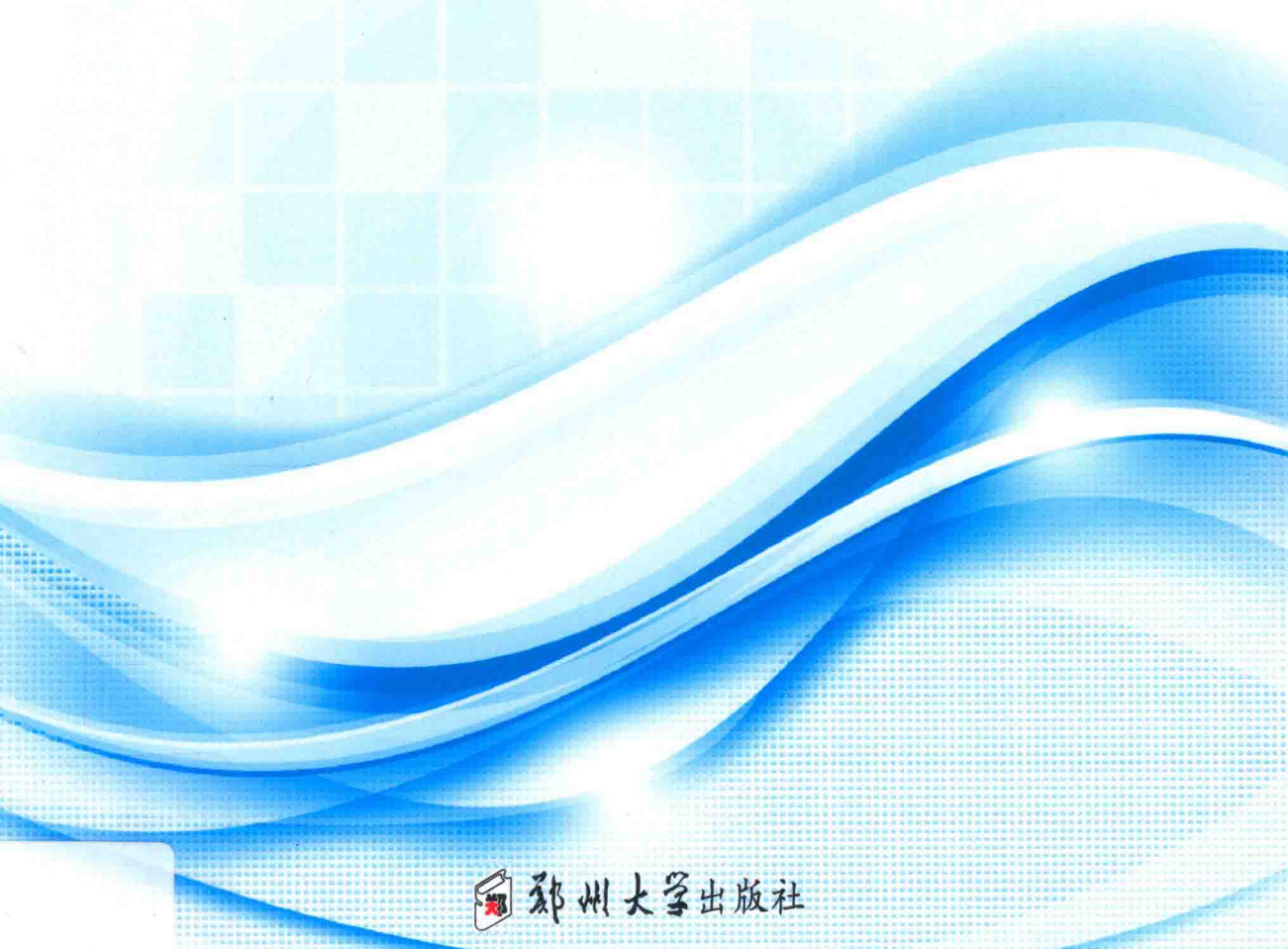





高级氧化技术 在水处理中的应用

GAOJI YANGHUA JISHU
ZAI SHUICHULI ZHONG DE YINGYONG

郑宾国 著



 郑州大学出版社

高级氧化技术 在水处理中的应用

GAOJI YANGHUA JISHU
ZAI SHUICHULI ZHONG DE YINGYONG

郑宾国 著

 郑州大学出版社
郑州

图书在版编目(CIP)数据

高级氧化技术在水处理中的应用/郑宾国著. —郑州:
郑州大学出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-5645-3615-2

I. ①高… II. ①郑… III. ①辐射技术-应用-污水处理
IV. ①X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第290228号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路40号

出版人:张功员

全国新华书店经销

虎彩印艺股份有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:7.5

字数:175千字

版次:2017年7月第1版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

印次:2017年7月第1次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-3615-2

定价:26.00元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换



前 言

我国 66% 以上的湖泊、水库处于富营养化水平,其中重富营养和超富营养占 22%,与富营养化伴随的普遍现象是许多浮游植物,尤其是具有浮力或运动能力的藻类,通常会过度生长,形成“水华”。蓝藻“水华”的频繁发生,不仅使水质严重恶化,还破坏生态系统平衡和自我调节能力。药品和个人护理用品(Pharmaceuticals and Personal Care Products,缩写为 PPCPs)主要来源于人或动物用药,有关其对环境的影响的研究仅有十多年历史,现有的城市污水处理技术不能完全去除 PPCPs,致使大量 PPCPs 以原药或代谢产物的形式通过污水厂的出水排放、径流或垃圾渗滤液的渗透等途径进入水体环境。

本书以水中蓝藻和典型 PPCPs 为去除对象,系统地研究了高级氧化技术对“水华”蓝藻生长的抑制及其对典型 PPCPs 的降解。本书内容共分为 9 章,第 1 章绪论简要介绍高级氧化技术,第 2 章至第 6 章介绍“水华”蓝藻的高级氧化去除,第 7 章至第 9 章介绍水中典型 PPCPs 的高级氧化去除。本书由郑宾国著,刘群参加了部分章节的编写工作。

本书得到了国家自然科学基金项目(11075039)、国家自然科学基金项目(51409291)、河南省高校青年骨干教师资助计划项目(2015GGJS-174)、河南省科技攻关计划项目(162102310570)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A610016)、郑州市科技计划项目(20141381)等项目的资助,在此表示感谢。

作者在编写过程中对引用文献、资料做了一些取舍、补充和变动,目的是便于读者理解,请原作者或原资料引用者谅解。由于时间仓促,本书中有许多不足之处,敬请读者提出宝贵意见,在此深表谢意。

作者

2016 年 10 月



目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 辐照技术	1
1.2 介质阻挡放电技术	5
1.3 硫酸根自由基高级氧化技术	5
1.4 结语	6
第 2 章 γ -射线辐照抑制铜绿微囊藻生长的研究	7
2.1 辐照过程	7
2.2 辐照剂量的影响	9
2.3 pH 值对辐照效果的影响	9
2.4 培养基对辐照效果的影响	10
2.5 添加剂对辐照效果的影响	11
2.6 H_2O_2 对铜绿微囊藻去除的影响	13
2.7 辐照对细胞内含物的影响	14
2.8 辐照对细胞酶活性的影响	15
2.9 铜绿微囊藻细胞的 SEM 分析	16
2.10 铜绿微囊藻细胞的 TEM 分析	18
2.11 结论	20
第 3 章 γ -射线辐照抑制鱼腥藻生长的研究	21
3.1 不同辐照剂量抑制鱼腥藻生长的效果	21
3.2 pH 值对辐照的影响	22
3.3 不同性质外源物质的影响	23
3.4 辐照对细胞内含物的影响	24
3.5 辐照对细胞酶活性的影响	25
3.6 鱼腥藻细胞的 SEM 分析	26
3.7 鱼腥藻细胞的 TEM 分析	27
3.8 结论	29

第 4 章 γ -射线对太湖水华蓝藻的去除	30
4.1 辐照过程	30
4.2 辐照剂量的影响	30
4.3 pH 值对辐照效果的影响	31
4.4 碳酸根对辐照效果的影响	32
4.5 H_2O_2 对辐照效果的影响	33
4.6 辐照对细胞内含物的影响	33
4.7 辐照对细胞酶活性的影响	35
4.8 结论	37
第 5 章 γ -射线辐照对太湖越冬蓝藻复苏的抑制	38
5.1 测定方法	38
5.2 γ -射线辐照对太湖原水中越冬藻类复苏的抑制	41
5.3 γ -射线辐照对太湖底泥中越冬藻类复苏的抑制	45
5.4 结论	47
第 6 章 介质阻挡放电对太湖“水华”蓝藻的去除	48
6.1 实验方法	48
6.2 放电输出功率对蓝藻去除的影响	49
6.3 空气流速对蓝藻去除的影响	50
6.4 溶液 pH 值对蓝藻去除的影响	50
6.5 异丙醇对蓝藻去除的影响	51
6.6 腐植酸对蓝藻去除的影响	52
6.7 蓝藻细胞内 Carotenoid 的变化	53
6.8 蓝藻细胞内 PC 的变化	53
6.9 蓝藻细胞内 SOD 的变化	54
6.10 蓝藻细胞内 POD 的变化	55
6.11 蓝藻细胞内 MDA 的变化	56
6.12 结论	57
第 7 章 水溶液中双氯芬酸的辐照氧化去除	58
7.1 γ -射线辐照对双氯芬酸的去除	58
7.2 等离子体辐照去除双氯芬酸	67
7.3 结论	71
第 8 章 水溶液中布洛芬的辐照氧化去除	72
8.1 γ -射线辐照对布洛芬的去除	72
8.2 等离子体辐照氧化降解布洛芬	80
8.3 结论	86

第9章 γ -射线辐照催化降解水溶液中萘普生	87
9.1 辐照对萘普生的催化降解	87
9.2 γ -射线辐照催化降解萘普生的动力学分析	91
9.3 结论	91
第10章 Oxone 氧化对有机染料废水脱色的研究	92
10.1 甲基橙的氧化脱色	92
10.2 操作条件的选择	92
10.3 金属离子对甲基橙脱色的影响	94
10.4 腐殖酸和硝酸根对甲基橙脱色的影响	96
10.5 自由基淬灭剂和促进剂对甲基橙脱色的影响	97
10.6 超声技术对甲基橙脱色的影响	97
10.7 结论	98
参考文献	99

第1章

绪论

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, 缩写为 AOPs)是通过各种光、声、电和磁等物理化学过程产生大量活性极强的自由基(如 $\cdot\text{OH}$, 氧化性仅次于氟),这些自由基可将污水中所有的难降解有机污染物矿化,或将其转化为易生物降解或低毒的中间产物。环保领域常用的 AOPs 包括 Fenton 氧化、化学试剂氧化(臭氧、过氧化氢、Oxone 等)、光催化氧化、电催化氧化、湿式空气氧化/湿式催化氧化、超临界水氧化、超声氧化、射线辐照等方法。AOPs 技术的氧化无选择性,非常适合处理含多种难生物降解的有机废水,其在印染、化工、农药、造纸、电镀和印制板、制药、医院、矿山、垃圾渗滤液等废水的处理上已获得应用。本研究关注射线辐照及 Oxone 试剂等高级氧化技术在环保领域的应用,为射线辐照及 Oxone 试剂的实用化应用提供理论基础和数据支持。

1.1 辐照技术

1.1.1 辐射化学基础

辐射化学是研究吸收足以产生电离的高能辐射而发生的化学变化。辐射化学与其他化学领域差异集中在以下几个方面:第一,反应是由从现存分子形成的有活性且反应迅速的电离和激发的原子和分子引起的;第二,在液体和固体体系,这些离子和激发分子不均匀,但以集中于电离辐射的轨迹分布在被辐照材料中。然而,许多材料中,该离子和激发分子产生自由基,而且辐射诱发的反应与由化学和光化学产生的自由基所引起的反应类同。电离辐射是指能使被作用物质产生电离的高能粒子流和高能电磁辐射。高能辐射包括高能粒子流和高能电磁辐射。高能粒子流通常包括放射性核素发射出来的中子、 α 粒子、 β 粒子以及粒子加速器加速的电子、质子、氦核等;高能电磁辐射包括放射性核素发射出来的 γ 射线和 X 光机产生的 X 射线。由于中子可以使被作用物质产生放射性,而重荷电粒子穿透力非常有限,因此在环境保护领域应用的电离辐射通常只有两种类型: γ 射线和加速电子。

1.1.2 γ 辐射源

γ -射线是放射性核素在衰变过程中放射出来的一种电磁波。 γ -射线能量可能是单

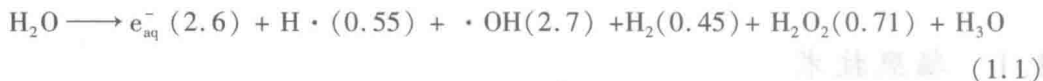
一的,也可能具有多种能量,是能量混合体。

常用的 γ -射线辐照源有 ^{60}Co 和 ^{137}Cs ,目前,工业上应用较为广泛的是 ^{60}Co 源。 ^{60}Co 核衰变时产生能量为1.17 MeV和1.33 MeV的两种 γ -射线,半衰期5.25年,每月放射性下降10%左右,因此,该辐照源需要经常补充更新。 ^{137}Cs 发出的 γ -射线能量为0.6 MeV,半衰期30.2年,因此,该辐照源不必像 ^{60}Co 源那样经常补充更换。但 ^{137}Cs 存在射线利用率低和易引起放射性污染等缺陷,它在工业上的应用不如 ^{60}Co 普遍。

辐照源强度是指放射性核素衰变的速率,即单位时间衰变次数。法定计量单位为贝克勒尔(Bq),专用单位为居里(Ci,1 Ci=37 GBq),1居里定义为每秒钟衰变 3.71×10^{10} 次。由于 ^{60}Co 辐照强度大,可达百万居里,因此 ^{60}Co 辐照在环保领域应用较为广泛。辐照剂量单位是拉德(rad,1 rad=100 erg/g)和戈瑞(gray,1 Gy=1 J/kg,SI单位)。 γ -射线辐照源需可靠的辐照屏蔽,通常藏在数英尺厚的混凝土槽内,可用于医疗制品消毒、食品辐照杀菌等。

1.1.3 γ -射线辐照去除污染物的机理

γ 射线进入水体后,能在短时间(10^{-7} s)内与水分子发生如下反应生成各种活性物质:



式中括号内数值表示每吸收100 eV能量时,水中产生各种自由基的数量。辐照产生的 e_{aq}^- 、 $\text{H} \cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 都是高活性物质,能瞬间与被辐照物发生反应或作用。由于辐照过程中体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 e_{aq}^- 数量基本相当,所以污染物去除可以是氧化作用,也可以是还原作用,主要取决于污染物浓度、化学结构和水质条件。

1.1.4 γ -射线辐照在环保领域的应用进展

近些年,随着 γ -射线辐照技术的不断发展,其应用范围已不仅仅局限于医疗制品消毒、食品灭菌、材料制备等方面,现已渗透到多个领域,在环境保护中也显示了巨大的应用潜力,其中 γ -射线辐照废水处理、污泥处置等方面研究已经比较深入。与常规污染处理技术相比, γ -射线辐照技术一般在常温常压条件下进行,工艺简单,具有效率高、运行费用较低、反应物降解为 CO_2 和 H_2O 、无二次污染等特点,尤其适用于常规技术难以处理的环境污染物。

1.1.4.1 γ -射线辐照在水体中有毒有害和难降解有机物去除领域的应用

利用辐照降解技术对废水进行处理始于20世纪50年代,经过半个多世纪发展,积累了大量研究和工业化应用的数据,在难降解污染物处理上辐照降解技术尤具优势。

目前,对水中有机污染物辐照降解开展的大量研究中,酚类化合物降解是研究者关注的热点之一。Kang考察了不同基质氛围中 γ -射线辐照对4-氯酚的降解及其毒性变

化。He 采用 γ -射线处理 5-氯酚、2, 4-二氯酚、2-氯酚溶液,发现 5-氯酚比 2, 4-二氯酚、2-氯酚易降解,氯代喹啉是主要生成物。González-Juárez 等探讨了 pH 值对 γ -射线辐照降解 4-氯酚的影响,pH 值在 3~7 即酸性环境时,有利于 4-氯酚降解。Chitose 研究了 γ -射线辐照、紫外光辐照和电子束辐照对苯酚的降解,结果表明,三种处理手段都能有效去除溶液中苯酚。Liu 深入分析了 γ -射线辐照降解对氯苯酚的中间产物(苯酚、对苯二酚、4-氯间苯二酚和 4-氯邻苯二酚等)。薛军等人研究了水溶液中 2-氯酚、3-氯酚、4-氯酚、2, 4-二氯酚的 γ -射线辐照降解,考察了 γ -射线辐照联合 O_3 、 H_2O_2 对辐解效果的影响,结果表明, γ -射线辐照可有效降解水溶液中氯酚,联合 O_3 或 H_2O_2 可有效提高氯酚的去除和矿化效率。王敏利用 γ -射线辐照处理 4-氯酚水溶液,辐照处理后,4-氯酚溶液有机氯脱除率达 100%,COD 去除率达 65.8%。胡俊研究了 γ -射线辐照与臭氧氧化联合作用对 4-氯酚的降解,发现辐照-臭氧氧化联合作用对水溶液中 4-氯酚脱氯和彻底降解具有协同效应。此外,胡俊等人研究了水溶液中五氯酚、3-氯酚的 γ -射线辐照降解,并探讨了可能的辐照降解机理。

近几十年来,随着农业生产发展,农药品种和生产量逐年上升,农药的使用对保护农业生产、消灭病虫害起了很大作用,但同时也严重污染了环境,农药类有机污染物的辐照降解也是研究者关注的重点之一。有关 γ -射线辐照降解水溶液中农药(包括杀虫剂和除草剂)的报道也比较多。Wen 等利用 γ -射线辐照人参中的杀菌剂-五氯硝基苯,初始浓度为 100×10^{-6} (甲醇溶液),五氯硝基苯经 γ -射线辐照处理后,去除率达到 80%,主要生成物是五氯苯胺。Bojanowska-Czajka 等采用 γ -射线辐照手段处理水溶液中有有机磷农药毒虫畏,较低辐照剂量下, 50×10^{-6} 毒虫畏能被有效分解。Abdel Aal 等利用 γ -射线辐照处理了水溶液中低浓度灭虫多和氰戊菊酯两类杀虫剂,结果表明,任何条件下,灭虫多比氰戊菊酯易于降解。Choi 讨论了 γ 辐照- H_2O_2 工艺对水溶液中草不绿的降解特性,较低的剂量就能降解草不绿,且辐照后产物易于生物降解。Riaz 等探讨了 γ -射线辐照对氯代杀虫剂-异狄氏剂的降解,辐照剂量为 6 kGy 时,浓度 50 mg/L 异狄氏剂的降解率大于 90%。Zhao 研究了 γ -射线辐照对甲胺磷农药的降解特性,得出甲胺磷在氧气氛围中的降解率高于氮气氛围。Leitner 研究了水溶液中阿拉特律的 γ -射线辐照降解,分析了不同自由基参与反应的机理。Mohamed 研究了 γ -射线辐照对自然水体中阿拉特律和二嗪农的降解特性,结果表明二嗪农比阿拉特律易于降解。Zona 等采用 γ -射线辐照法去除了水溶液中的 2,4,5-三氯苯氧基乙酸和 4-氯-2-甲基苯氧基乙酸。张继彪等人采用 γ -射线辐照技术降解水中敌草隆,发现敌草隆降解成了急性毒性更强的物质。

药物及个人护理品(PPCPs)是当前国内外广泛关注的新型微量污染物,为有效去除水环境中微量药物污染物,研究者尝试了多种新方法,利用 γ -射线辐照是其中之一。Sánchez-Polo 利用 γ -射线辐照技术处理硝基咪唑类药物污染物,发现硝基咪唑类药物污染物能被 γ -射线辐照有效降解。Cao 探讨了左氧氟沙星的 γ -射线辐照降解,3 kGy 是适宜的辐照剂量。Ocampo-Pérez 等研究了阿糖胞苷的 γ -射线辐照降解,具体分析了 H_2O_2 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 对辐照的影响。Zheng 等人深入研究了布洛芬的 γ -射线辐照降解,阐述了各种自由基在辐照降解中的作用。Liu 等人采用 γ -射线辐照降解水溶液中双氯芬酸,取得了较好降解效果,并探讨了降解机理。

染料废水中含有大量有机物和盐分,具有 COD_{Cr} 高、色泽深、酸碱性强等特点,是废水处理中的难题。目前,高级氧化技术已用于染料废水处理, γ -射线辐照是其中之一。Abdou 等采用 γ -射线辐照和电子束辐照两种技术处理蒽醌类染料废水,给出了溶液 COD 和 TOC 含量的变化,并对两种技术的处理效果进行了比较。Solpan 深入探讨了 γ -射线辐照对溶液中活性蓝 15 和活性黑 5 的去除,发现活性黑 5 比活性蓝 15 易于降解。Abdel-Aal 利用 γ -射线辐照技术处理还原红 6B (Astrazon Red 6) 和盐基性染料 (Astrazon Blue BG-200%),发现盐基性染料易于还原红 6B 降解。Parwate 采用 γ -射线辐照处理碱性品绿染料废水,发现溶液完全脱色仅需 0.39 kGy 的辐照剂量。

此外,利用 γ -射线辐照技术降解水溶液中邻苯二甲酸二辛酯、钛酸二丁酯等激素类污染物和含氰氢根、硫氰根等高毒化合物,也取得了较好效果。 γ -射线辐照还能去除水中重金属离子,但有关报道不多。

1.1.4.2 γ -射线辐照在固体废弃物处理中的应用

γ -射线辐照在固体废弃物处理中的应用包括两个方面:一是在污泥处理中的应用,二是在高分子固体废弃物处理中的应用。

γ -射线辐照处理后的污泥,其性状、营养成分结构、病毒含量均会发生变化,有利于其资源化利用。Chu 采用 γ -射线辐照下水道中污泥,辐照处理后,污泥絮团疏松、可溶性增强,污泥中硝酸盐几乎全部去除,生成了植物可利用的铵态氮。Chu 还报道 γ -射线辐照能改善污泥溶解性能,减少最终处置污泥量。Kim 报道 γ -射线辐照能增加污泥的溶出 COD,辐照处理后污泥为生物脱氮工艺提供了可生物利用的碳源。袁守军等采用 γ -射线辐照对城市污水厂剩余污泥进行预处理,发现污泥的厌氧消化产气量有所增加。

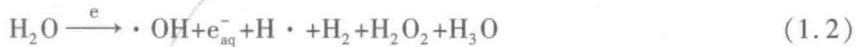
γ -射线辐照裂解的高分子固体废弃物材料主要包括天然高分子材料,如壳聚糖和纤维素等。壳聚糖被 γ -射线辐照后,其主链结构未见变化,脱乙酰度也没有显著改变,显示出辐照降解是一种有效控制壳聚糖分子量的方法。 γ -射线辐射作用可使纤维素聚合度下降,结构松散,显著提高其水解效率。

1.1.4.3 γ -射线辐照在植物领域的应用

由于 γ -射线辐照过程中产生大量自由基,此过程能抑制或刺激种子发芽、植物生长及繁殖等,其抑制或刺激取决于辐照剂量大小。比如,低剂量辐照能增强各种植物细胞的分裂、成长和成熟,相反,高剂量辐照抑制了植物生长。Wi 等人研究了 γ -射线辐照对拟南芥生长的影响,剂量小于 5 Gy 时, γ -射线辐照对拟南芥的微结构没有影响,剂量大于 50 Gy 时, γ -射线辐照抑制了拟南芥生长。Wi 等人还采用 TEM 手段深入探讨了经 1 ~ 1000 Gy 剂量的 γ -射线辐照后植物细胞内叶绿体、类囊体、线粒体、超氧化歧化酶和过氧化物酶的变化。Zheng 和 Morton 都采用 γ -射线辐照去除水中的铜绿微囊藻,相比 Morton 的研究,Zheng 的研究较为系统,其研究表明, γ -射线辐照能有效去除水中的铜绿微囊藻,该研究详细探讨了溶液 pH 值、辐照剂量、各种添加剂对辐照效果的影响,分析了藻细胞内各种酶活的变化,采用 SEM 和 TEM 手段分析了藻细胞表面及内部结构的变化。

1.2 介质阻挡放电技术

近年来,等离子体物理的发展为材料、能源、信息、环境等科学的进一步发展提供了新的技术和工艺。人工产生等离子体的方法包括辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电、滑动电弧放电。其中介质阻挡放电是指绝缘介质插入放电空间产生的一种非平衡态气体放电,介质阻挡放电时形成等离子通道,并伴随强紫外光辐射,产生离子、电子、激发态原子、分子(O_3 , H_2O_2)、活性物质($\cdot OH$, $H\cdot$, $O\cdot$)和热量等[式(1.1)~(1.10)]。目前,在环境研究领域介质阻挡放电等离子体技术主要用于废气和废水处理方面。



1.3 硫酸根自由基高级氧化技术

Oxone 是由 2 分子的单过氧硫酸氢钾 ($KHSO_5$)、1 分子的硫酸氢钾 ($KHSO_4$) 和 1 分子硫酸钾 (K_2SO_4) 三种盐组成的独特的三重盐,是一种用途广泛且环境友好的酸式过氧化物氧化剂,其活性物质为单过氧硫酸氢钾产生的硫酸根自由基,是一种比羟基自由基具有更强氧化性、更高电位值的氧化剂,可有效去除难降解有机污染物,如五氯酚、2,4,6-三氯酚、苯胺和氯代苯胺,特别是偶氮染料废水;而且硫酸根自由基可在较宽的 pH 值范围内保持较高的活性,这样就避免了在预处理后还调节 pH 值而节省大量试剂。为了进一步扩大其应用范围,过渡金属/单过氧硫酸氢盐均相和非均相处理系统也被广泛研究。然而,硫酸根自由基作为氧化剂,无论是在均相条件还是非均相条件下,都存在一些应用上的限制,如催化剂难以回收利用、金属离子可造成二次污染等问题,而且还存在由于反应需要紫外线照射产生大量光子以加速反应进程而造成的处理费用过高的弊端。所以,为了进一步将该技术应用于实际,可重点考虑在不用催化剂,以及用自然光代替紫外线条件下,用过一硫酸氢钾产生的硫酸根自由基降解偶氮染料有机污染物方面的研究,同时,为了进一步扩大该技术的应用范围,可考虑该方法与其他方法如超声技术的联用,以缩短反应时间,进一步提高脱色效率。

1.4 结语

综上所述,高级氧化技术就是用光、声、电和磁等各种物理化学强化技术,使反应体系中快速地产生大量具有强氧化能力的氧化性羟基自由基,再通过它与有害且难降解的有机物发生系列链式化学反应,使各类有机污染物降解为无毒无害的最终产物,甚至将有机污染物矿化。此外,在高级氧化技术产生的强氧化性自由基作用下,还能抑制各类微生物菌类的生长,达到去除微生物菌类污染的目的。

第2章

γ -射线辐照抑制铜绿微囊藻生长的研究

现有蓝藻“水华”防治技术,面临治理成本较高、去除效果不稳定和易引发二次污染等不足,开发新的蓝藻“水华”防治技术刻不容缓。 γ -射线辐照能在作用过程中产生活性很强的氧化性物质,可将环境中许多有机污染物完全矿化为二氧化碳、水和无毒性物质,是一种高级氧化技术。随着 γ -射线辐照技术的不断发展,其应用范围已较为广泛,不仅局限于医疗制品消毒、食品灭菌和材料制备等方面,在环境保护中也显示出巨大应用潜力。与常规污染处理技术相比, γ -射线辐照技术在常温常压下进行,工艺简单,具有效率高、运行费用较低、无二次污染等优点,适用于常规技术难以处理的环境污染物。

蓝藻细胞结构致密,原生质体外包裹了薄而坚固的细胞壁,较难被氧化处理。因此,常规紫外光辐照手段,能对蓝藻细胞壁及核物质产生一定损伤,但由于蓝藻细胞壁保护,很难使紫外线有效地透射入蓝藻细胞内。因此,需要采用新方法减弱蓝藻细胞壁对辐照的阻挡。而 ^{60}Co 产生的 γ -射线具有较强穿透力,容易穿透蓝藻细胞壁,对蓝藻细胞壁及细胞内核物质产生较大损伤,有效阻止蓝藻生长。

铜绿微囊藻是我国湖泊暴发“水华”的优势藻种之一,本章研究了 γ -射线辐照对铜绿微囊藻生长的抑制,分析了辐照剂量、溶液 pH 值、培养基及各种添加剂对辐照的影响;分析了不同剂量辐照后铜绿微囊藻细胞内光合色素和各种活性酶的变化;采用扫描电镜和透射电镜技术,比较辐照前后铜绿微囊藻细胞表面和内部结构的变化,找出 γ -射线辐照抑制蓝藻生长的机理。

2.1 辐照过程

γ -射线是放射性核素发射出来的一种高能电磁辐射,其能量可能单一,也可能是多种能量混合体,能量范围从 10 keV 到几百 keV,因此,相比 α 射线和 β 射线, γ 射线的穿透能力很强。 γ 射线能与分子或原子作用产生大量氧化性自由基,比如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 HO_2^{\cdot} 等,这些自由基能有效改变或损害植物细胞组成。此外, γ 射线进入水体后,能短时间内(10^{-7} s)内与水分子发生作用生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 e_{aq}^- 和 H_2O_2 等。

由于水中存在分子氧,辐照产生的 $\text{H}\cdot$ 和 e_{aq}^- 能与 O_2 反应生成 HO_2^{\cdot} 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,如式 2.1 和 2.2;辐照剂量较大时, e_{aq}^- 和 $\cdot\text{OH}$ 、 H^+ 之间能发生反应生成 OH^- 和 $\text{H}\cdot$ [式(2.3)和式

(2.4)]。此外,γ-射线辐照过程中,溶液中也会发生如式(2.5)~式(2.8)的反应,生成 H_2O_2 、 O_2 等。这些自由基或活性物质也能与水体中溶解物或悬浮物发生作用。

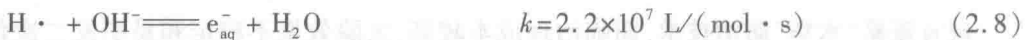
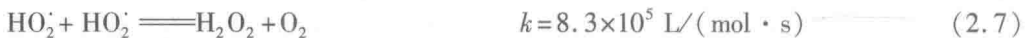
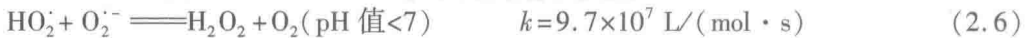
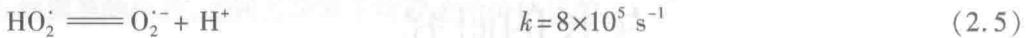
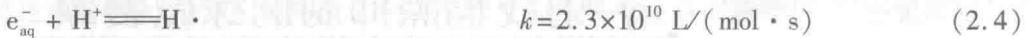
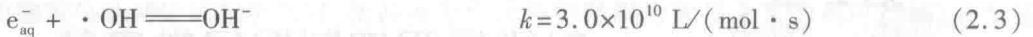
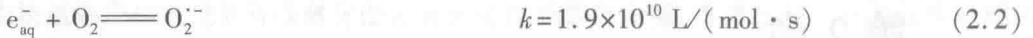
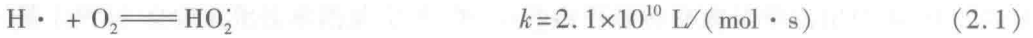


图 2.1 反映了不同剂量 γ-射线辐照处理后铜绿微囊藻悬浮液颜色的变化。相比原样,图(b)中剂量 3 kGy 的 γ-射线辐照处理后的蓝藻悬浮液颜色由深绿色变为浅绿色,悬浮液黏度增加,因为轻微振动后液体表层有大量泡沫形成,表明部分铜绿微囊藻细胞已经死亡;图(c)中剂量 9 kGy 的 γ-射线辐照后的铜绿微囊藻悬浮液颜色已完全变为黄色,表明大部分铜绿微囊藻细胞可能已经死亡。上述结论也说明 γ-射线辐照对铜绿微囊藻细胞具有良好的灭活作用。

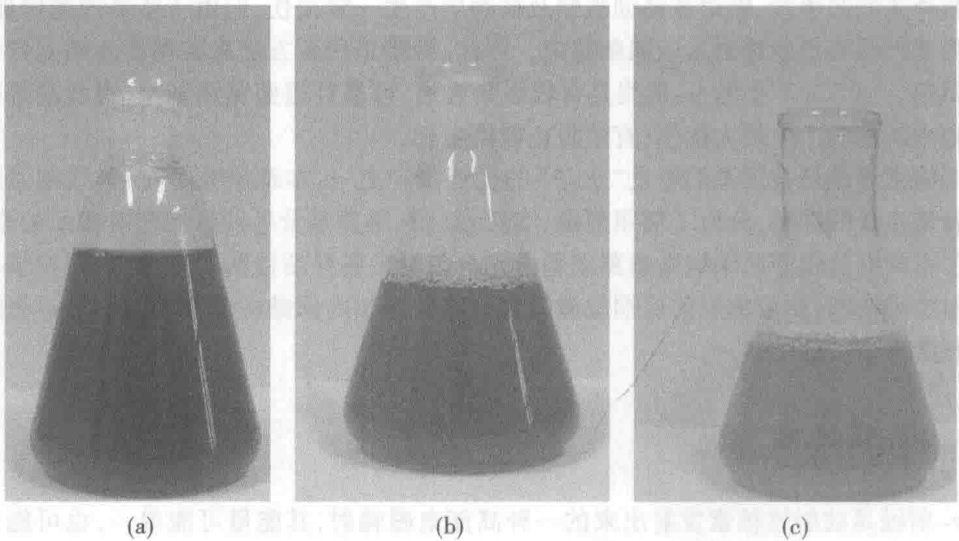


图 2.1 不同辐照剂量下铜绿微囊藻颜色的变化

(a)原样;(b) 3 kGy 射线处理后的样品;(c) 9 kGy 射线处理后的样品

2.2 辐照剂量的影响

经不同剂量 γ -射线辐照处理后的铜绿微囊藻悬浮液,放置在恒温光照箱中培养,培养温度(25 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,光照强度 2000 lx(光照和黑暗时间比为 12 : 12),每天定时分析铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度的变化,结果如图 2.2 所示。

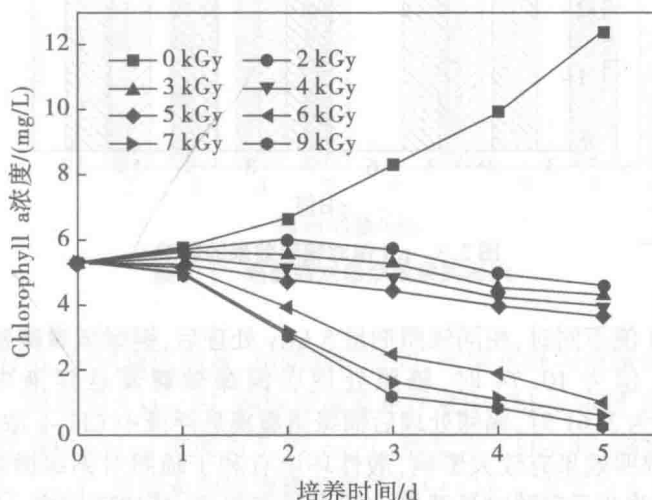


图 2.2 辐照剂量的影响

图示表明,未经辐照处理铜绿微囊藻悬浮液,在上述条件下培养,Chl-a 浓度随培养时间延长而逐步增加,培养 5 d 后,Chl-a 浓度从初始的 5.62 mg/L 增加到 12.89 mg/L;辐照处理后铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度随培养时间延长而逐渐降低,并随辐照剂量增加,Chl-a 浓度明显下降。辐照剂量 5 kGy 时,悬浮液培养 5 d 后,其中 Chl-a 浓度为 3.63 mg/L;辐照剂量 7 kGy 时,培养 5 d 后,悬浮液中 Chl-a 浓度显著降低,为 0.99 mg/L;辐照剂量 9 kGy 时,处理后铜绿微囊藻悬浮液培养 5 d 后,Chl-a 浓度仅仅为 0.25 mg/L。相比原样,经剂量 9 kGy 的 γ -射线辐照处理的悬浮液,培养 5 d 后,铜绿微囊藻去除率达到 98%。

2.3 pH 值对辐照效果的影响

不同 pH 值下,辐照剂量 5 kGy 处理后铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度的变化如图 2.3 所示。

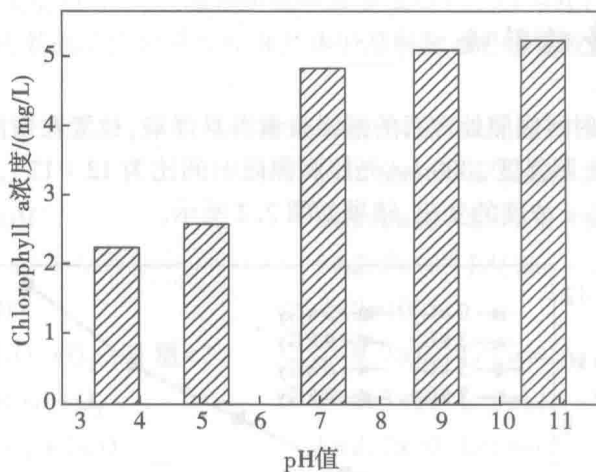


图 2.3 pH 值对辐照效果的影响

结果表明,pH 值不同时,相同辐照剂量 5 kGy 处理后,铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度差异较大。pH 值为 10.74 时,辐照处理后铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度为 6.02 mg/L;pH 值为 3.61 时,辐照处理后铜绿微囊藻悬浮液中 Chl-a 浓度为 2.25 mg/L。说明酸碱环境对辐照效果有较大影响,酸性环境有利于辐照对铜绿微囊藻的抑制,原因是 H^+ 和 OH^- 浓度改变了辐照时悬浮液中的自由基组成,酸性环境中, H^+ 浓度比较高,根据式(2.4), H^+ 易与 e_{aq}^- 生成 $H\cdot$,悬浮液中 $H\cdot$ 浓度增加,使其易与悬浮液中 O_2 反应[式(2.1)]生成氧化性较强的 $HO_2\cdot$,增加了悬浮液中 $HO_2\cdot$ 浓度,从而增强了辐照对铜绿微囊藻的作用;碱性环境下,悬浮液中 OH^- 浓度较高,大量 OH^- 与 $H\cdot$ 很容易反应生成 e_{aq}^- ,使培养液中 e_{aq}^- 浓度增加,也增大了 e_{aq}^- 和 $\cdot OH$ 反应的速率,降低了培养液中 $\cdot OH$ 浓度,抑制了辐照对铜绿微囊藻的作用。

2.4 培养基对辐照效果的影响

将相同体积铜绿微囊藻悬浮液离心后,用相同体积蒸馏水混匀,并调整其 pH 值与原悬浮液相同,相同条件下辐照原液和蒸馏水混匀的悬浮液,考察培养基对辐照的影响,结果如图 2.4 所示。