

线-筒式介质阻挡放电等离子体失活水华鱼腥藻 和同步降解鱼腥藻毒素的效果

薛晓娟¹, 杨帆², 许子牧^{1,3*}, 傅松玲^{2*}

(1. 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009; 2. 安徽农业大学林学与园林学院, 合肥 230036;
3. 医学物理与技术安徽省重点实验室(中国科学院合肥物质科学研究院), 合肥 230031)

摘要: 为研究线-筒式介质阻挡放电等离子体失活水华鱼腥藻 (*Anabaena flosaquas*) 及同步降解鱼腥藻毒素 (anatoxin-a) 的效果和相关机制, 选取水华鱼腥藻及鱼腥藻毒素为研究对象, 以处理后藻悬液中的藻细胞浓度、藻毒素浓度及活性基团浓度为考察指标, 进行不同等离子体输入功率及空气流量下的单因子实验。结果表明, 等离子体输入功率为 50 W, 空气流量为 100 L·h⁻¹ 时, 10 min 处理即可失活藻悬液中超过 5 log₁₀·mL⁻¹ 浓度的水华鱼腥藻, 与此同时藻悬液中鱼腥藻毒素的浓度同步降低了 99% 以上。介质阻挡放电等离子体对水华鱼腥藻的失活及对鱼腥藻毒素的降解效果在一定范围内随着输入功率和空气流量的增加而大幅提高。此外, 等离子体处理后藻悬液中活性基团 (H₂O₂ 和 O₃) 的浓度显著提升, 可能在藻细胞失活和藻毒素同步降解的过程中起重要作用。

关键词: 介质阻挡放电; 等离子体; 水华鱼腥藻; 鱼腥藻毒素

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2019)05-0834-08

Inactivation and synchronous degradation effects on *Anabaena flosaquas* and anatoxin-a by line-cylinder type dielectric barrier discharge plasma

XUE Xiaojuan¹, YANG Fan², XU Zimu^{1,3}, FU Songling²

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009; 2. School of Forestry & Landscape Architecture, Anhui Agricultural University, Hefei 230036; 3. Anhui Province Key Laboratory of Medical Physics and Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract: In order to study the effects and related mechanisms on the inactivation of *Anabaena flosaquas* and the synchronous degradation of anatoxin-a by a line-barrel dielectric barrier discharge (DBD) plasma, *Anabaena flosaquas* and anatoxin-a are selected as experimental objects in this study. The concentrations of cyanobacterial cell, algal toxin and reactive species in the plasma-treated algal suspensions are set as the investigation indexes. Afterwards, the single-factor experiments are carried out on variant plasma input power and air flow rate. Experimental results showed that a 10 min of DBD plasma treatment with input power at 50 W and air flow rate at 100 L·h⁻¹ effectively inactivated more than 5 log₁₀·mL⁻¹ concentration of *Anabaena flosaquas* in the algal suspension, meanwhile the concentration of anatoxin-a simultaneously decreased by more than 99%. Notably, the increasing plasma input power and air flow rate are largely favorable for the cyanobacterial inactivation and algal toxin removal in a reasonable range. Moreover, the concentrations of reactive species (H₂O₂ and O₃) in the plasma-treated algal suspensions significantly increased with enhancing discharge time, which might have played crucial roles in the cyanobacterial cell inactivation and the synchronous algal toxin removal.

Key words: dielectric barrier discharge (DBD); Plasma; *Anabaena flosaquas*; anatoxin-a

收稿日期: 2019-03-22

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51807046), 安徽省自然科学基金面上项目 (1708085MB47) 和医学物理与技术安徽省重点实验室开放基金项目 (LMPT2017Y7BP0U1581) 共同资助。

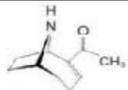
作者简介: 薛晓娟, 硕士研究生。E-mail: 1244392507@qq.com

* 通信作者: 许子牧, 博士, 副教授。E-mail: xzm666@hfut.edu.cn; 傅松玲, 教授, 博士生导师。E-mail: fusongl001@163.com

湖泊富营养化导致的蓝藻水华频发不仅是目前全球各地所面临的严重环境问题,同时也阻碍了各国的经济发展速度,受到了国内外越来越广泛的关注^[1]。水华鱼腥藻为我国巢湖、太湖、滇池等湖泊蓝藻水华的主要藻类,其藻丝单一,常见自由漂浮或粘附于基质上,显微镜镜检下藻丝的粗细一致或在两端稍微变细,外覆透明无色水样胶鞘。水华鱼腥藻的爆发生长已对湖泊生态环境造成了严重破坏^[2]。与此同时,水华爆发时鱼腥藻发生的死亡和腐败将导致大量鱼腥藻毒素(anatoxin-a)释放进入水体^[3]。该种毒素具有极强的神经毒性,将直接或间接地对生物体及人体健康造成严重伤害并引发各种疾病,其基本理化性质如表 1 所示^[4]。有研究表明鱼腥藻毒素对哺乳类、啮齿类动物以及水生生物的神经系统均具有很强的细胞毒性,涉及细胞活力下降、细胞凋亡及 DNA 受损等^[5]。治理水华蓝藻的

传统方法通常包括人工或机械打捞后离岸处理的物理方法^[6];添加无机或有机金属化合物对藻类进行降解的化学方法^[7];及在水华区域投放克制藻类的鱼类、细菌等噬藻体进行蓝藻降解的生物方法^[8-9]。然而这些传统方法均或多或少存在各自缺点,如:成本高昂、作用范围小、产生二次污染、作用周期长效率低下等^[10-11]。大气压低温等离子体以其无毒、高效、快速、无污染、可控性高等优点在环境领域中已得到广泛应用,包括:环境水体杀菌消毒、印染废水降毒脱色、水中有机农残、药残降解等^[12-13]。等离子体可通过外加高电压使气体原子离子化或激发而产生,其主要成分包括自由电子和带电粒子、激发态粒子、亚稳态粒子等。等离子体产生过程中在气、液相中诱导生成的多种活性含氧基团(ROS)可与各类有机化合物、原/真核细胞等发生氧化作用,使其降解或结构损伤^[14]。

表 1 鱼腥藻毒素基本信息
Table 1 Basic information of anatoxin-a

名称 Name	分子量 Molecular weight	毒素分类 Toxin classification	半数致死量(小鼠) Half lethal dose (mice)	分子结构 Molecular structure
鱼腥藻毒素 anatoxin-a	166	神经毒素	200 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	

近年来,大气压低温等离子体对蓝藻细胞的作用逐渐成为国内外研究热点。Wang 等^[15]使用介质阻挡放电等离子体处理蓝藻后发现大量藻细胞结构破裂、内含物溢出导致细胞死亡;等离子体在液相中诱导生成的长寿命活性物质过氧化氢(H_2O_2)在灭藻过程中可能起重要作用,且除 H_2O_2 外,等离子体在液相中诱导生成的其它活性物质对藻细胞也有失活作用。Pu 等^[16]研究了一种 DBD 低温等离子体失活蓝藻细胞的效果,发现等离子体处理降低了藻细胞的繁殖能力并改变其表面形貌;通过调节电学及物理/化学参数获得最佳降解效果的同时研究了等离子体活性物质的相关作用。Zhang 等^[17]研究了一种直流气液相放电等离子体失活蓝藻细胞的效果和机理并定量研究了藻蓝素、叶绿素等多种胞内光合色素的浓度变化,实验结果说明直流辉光放电等离子体可导致藻细胞内活性含氧组分(ROS)浓度提高,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 H_2O_2 产生的氧化压力是导致藻细胞结构损伤的主因。此外等离子体在失活藻细胞的同时可有效降解藻毒素, Li 等^[18]研究发现等离子体可有效降解藻毒素,其在诱导液相中生成的活性含氧基团 H_2O_2 、 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 等起了重要作用。值得一提的是,由于等离子体处理会导致藻细胞破

裂,破裂后细胞中的藻毒素随胞质溢出至水体将造成环境污染^[17]。然而等离子体在气、液相中诱导生成的多种活性含氧基团可与各类有机化合物发生氧化作用,因此等离子体在失活藻细胞的同时也可将因细胞破裂而泄露至水体中的藻毒素同步降解。

因此,本研究采用一种线-筒式介质阻挡放电等离子体对巢湖常见的水华藻种--水华鱼腥藻进行失活效果研究,并对因其破裂泄露而在藻悬液中产生的鱼腥藻毒素开展同步降解效果研究。通过测量实验过程中藻细胞失活率变化、水体中藻毒素含量变化以及处理过程中液相活性物质浓度变化,研究大气压低温等离子体对水华鱼腥藻和鱼腥藻毒素的同步去除效果。

1 实验仪器与试剂

1.1 实验材料和试剂

水华鱼腥藻(FACHB-245)使用 SE 培养基培养,藻种购自中科院武汉水生生物研究所淡水藻种库。具体培养方法如下:取 20 mL 藻种溶液(1.0×10^6 个 $\cdot\text{mL}^{-1}$)与 60 mL 灭菌冷却后的 SE 培养基混匀后转移至 250 mL 培养瓶,使用纱布封口后置于光照培养箱中进行培养至对数生长期。培养条件:温度

24~26℃, 光暗时间比 12 h : 12 h, 光照强度 2 000 lx, 自然通风 (无需外加 CO₂)。培养基、培养瓶及封口纱布使用前均于 121℃ 高压蒸汽下灭菌 20 min。SE 培养基按表 2 进行配制。其中所需土壤提取液的配制方法为: 取未施肥花园土 200 g 置于烧杯中, 加入纯水 1 000 mL 后加热至沸腾, 冷却沉淀 24 h 后过滤取上清液, 121℃ 灭菌 20 min 后至于 4℃ 冰箱中保存备用。EDTA-Fe 配制方法: 称取 0.901 g FeCl₃·6H₂O 溶于 10 mL 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 后加入 10

mL 0.1 mol·L⁻¹ EDTA-2Na, 混匀后加入纯水稀释至 1 000 mL 待用。A5 溶液的配制方法如表 3 所示。

其他试验试剂包括: 过氧化氢检测试剂盒 (MERCK)、臭氧检测试剂盒 (MERCK)、乙酸铵 (国药化学试剂有限公司, 分析纯)、甲醇 (Tedia, 色谱纯)、三氟乙酸 (国药化学试剂有限公司, 分析纯)、Milli-Q 超纯水、鱼腥藻毒素 anatoxin-a 标准品 (分析纯, 上海光语)。

表 2 SE 培养基配方

Table 1 Formula of the SE medium

成分 Component	NaNO ₃	K ₂ HPO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	KH ₂ PO ₄
用量 Dosage	2.5 mg·L ⁻¹	0.75 mg·L ⁻¹	0.75 mg·L ⁻¹	0.25 mg·L ⁻¹	1.75 mg·L ⁻¹
NaCl	FeCl ₃ ·6H ₂ O	EDTA-Fe	A5 溶液 A5 solution	土壤提取液 Soil Extraction Solution	
0.25 mg·L ⁻¹	0.5 mg·L ⁻¹	1 mL·L ⁻¹	1 mL·L ⁻¹	40 mL·L ⁻¹	

表 3 A5 溶液配方

Table 3 Formula of the A5 solution

成分 Component	硼酸 H ₃ BO ₃	四水氯化镁 MnCl ₂ ·4H ₂ O	七水硫酸锌 ZnSO ₄ ·7H ₂ O	二水钼酸钠 Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	五水硫酸铜 CuSO ₄ ·5H ₂ O	六水硝酸钴 Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
浓度/g·L ⁻¹ Concentration	2.86	1.86	0.22	0.39	0.08	0.05

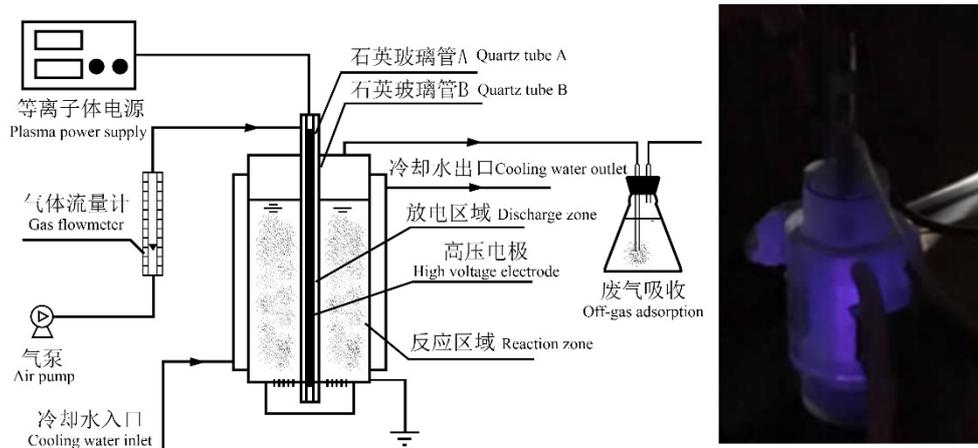


图 1 线-筒式介质阻挡放电等离子体反应器结构图和放电照片

Figure 1 Schematic diagram and discharge photo of the line-cylinder dielectric barrier discharge plasma reactor

1.2 实验仪器

CTP-2000K 等离子体高频高压电源 (南京苏曼电子有限公司); Ultimate 3000 高效液相色谱 (DIONEX); GZX-250B 恒温培养箱 (上海坤天实验室仪器有限公司); DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱 (上海三发科学仪器有限公司); KDC-160HR 低温高速离心机 (安徽中科中佳仪器公司); CX41RF 光学显微镜 (奥林巴斯); UV/VIS-1950 紫外/可见分光光度计 (北京普析通用公司); MSO-5104 数字示波器 (Tektronix); P6015A 高电

压探头 (Tektronix); P6021 电流探头 (Tektronix)。

1.3 等离子体反应装置

介质阻挡放电 (dielectric barrier discharge, DBD) 可产生大气压低温非平衡等离子体, 目前已在臭氧合成、紫外光源、高功率激光器等领域获得广泛应用^[19]。图 1 为本试验中使用的等离子体反应器的结构图和放电照片。如图 1 所示, 线-筒式介质阻挡放电等离子体反应器由介质阻挡放电装置和 PVC 筒状容器组成。介质阻挡放电装置包括两根外径分别为 13 mm 和 6 mm、长度为 1 600 mm 的石英

玻璃内、外管, 以及内管中被铝粉紧密包裹的直径 5 mm、长 1 200 mm 的黄铜金属电极。内管置于外管中(二者同轴), 内、外管间形成的约 3 mm 宽的环形区域即为介质阻挡放电区。将介质阻挡放电装置与高 130 mm, 内径 50 mm 的 PVC 筒状容器组装完成后, 二者间的空腔即为溶液反应区, 空腔外部区域为冷却水夹套, 空腔底部为 32 个平均排布的气流孔使放电区连通溶液反应区, 反应产生的废气通过容器上部的出气口排出。实验过程中, 高压电极与等离子体电源相连, 容器内的待处理液体接地(水电极), 空气泵连接气体流量计接入放电区上部。通过调节等离子体电源调压器和气体流量计改变反应时的放电功率和空气流量。电压范围为 0~30 kV, 放电频率为 0~100 kHz。

2 实验方法

2.1 等离子体放电特性研究

使用高电压探头、电流探头和示波器测量等离子体放电时的电压和电流。等离子体的平均放电功率可通过公式(1)计算得出^[20], 其中 P 为平均放电功率, t 为放电时间, $U(t)$ 为放电电压, $I(t)$ 为放电电流。

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt \quad (1)$$

2.2 DBD 等离子体失活水华鱼腥藻相关研究

光密度是藻细胞生长量的一个重要指标, 蓝藻细胞中的叶绿素(chlorophyll)使藻悬液在 680 nm 处出现最大吸收峰^[17]。本实验使用紫外可见分光光度计测定藻悬液的光密度(OD_{680}), 使用光学显微镜配合血球计数板确定梯度稀释样品中的藻细胞浓度, 建立梯度稀释藻悬液样品的光密度与细胞浓度间的线性回归方程(图 2), 获得不同光密度值代表的藻细胞浓度。以实验室恒温培养箱中培养的水华鱼腥藻悬液作为等离子体处理对象, 每个样品取 3 个平行样并测量平均光密度值, 带入线性回归方程后获得不同工况等离子体处理后的藻细胞浓度, 通过绘制存活曲线评估等离子体失活水华鱼腥藻的效果。

蓝藻细胞失活效果计算公式如下:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为藻细胞失活率(%); A_0 为未处理样品的藻细胞浓度; A_t 为处理后样品的藻细胞浓度。

具体实验步骤如下: (1) 将培养至对数生长期的 100 mL 水华鱼腥藻悬液离心(5 000 r·min⁻¹)

10 min 后弃上清液, 加入等体积超纯水排除培养液干扰后加入等离子体反应器; (2) 使用不同工作条件的 DBD 等离子体处理藻悬液, 放电功率: 60 W、50 W、40 W; 空气流量: 120 L·h⁻¹、100 L·h⁻¹、80 L·h⁻¹; 处理时间: 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min、10 min; (3) 测量处理后藻悬液样品在 680 nm 处的光密度, 通过标线获得藻细胞浓度; (4) 通过式(1)计算水华鱼腥藻失活率。

2.3 DBD 等离子体降解鱼腥藻毒素相关研究

本实验采用高效液相色谱法(HPLC)测定藻悬液中鱼腥藻毒素的浓度^[21]。通过建立鱼腥藻毒素标准溶液梯度浓度与检测峰面积之间的线性回归方程, 测定等离子体处理后藻悬液中的藻毒素浓度。具体实验过程如下:

(1) 取一定量的鱼腥藻毒素标准样品, 在 200~700 nm 范围内用紫外可见分光光度计进行扫描, 确定其特征吸收波长。经检测鱼腥藻毒素在 230 nm 处有最大特征吸收峰。

(2) 高效液相色谱法相关实验条件如下: 鱼腥藻毒素的流动相采用甲醇:水:0.1%三氟乙酸, 比例为 10:80:10。实验中色谱柱柱温为 30 °C, 流动相流速为 1 mL·min⁻¹。

(3) 使用鱼腥藻毒素标准样品配制浓度分别为 0.001 mg·L⁻¹、0.003 mg·L⁻¹、0.005 mg·L⁻¹、0.01 mg·L⁻¹、0.03 mg·L⁻¹、0.05 mg·L⁻¹、0.1 mg·L⁻¹、0.3 mg·L⁻¹、0.5 mg·L⁻¹、0.7 mg·L⁻¹ 和 1 mg·L⁻¹ 的梯度标准溶液。使用高效液相色谱仪(HPLC)进行检测, 根据色谱图特征峰的峰面积与标准样品浓度间的对应关系, 建立峰面积与标准溶液浓度间的一元线性回归方程。

(4) 将培养至对数生长期的 100 mL 水华鱼腥藻悬液离心(5 000 r·min⁻¹) 10 min 后弃上清液, 加入等体积超纯水排除培养液干扰后加入等离子体反应器。使用不同工作条件的 DBD 等离子体处理藻悬液, 放电功率: 60 W、50 W、40 W; 空气流量: 120 L·h⁻¹、100 L·h⁻¹、80 L·h⁻¹; 处理时间: 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min、10 min。高速离心(8 000 r·min⁻¹) 10 min 取上清液, 通过高效液相色谱仪测量其中鱼腥藻毒素的峰面积, 带入线性回归方程中获得不同工况等离子体处理后的藻悬液中藻毒素浓度。绘制降解曲线以评估等离子体降解鱼腥藻毒素的效果。

2.4 DBD 等离子体诱导生成的液相活性物质浓度测定

本实验使用相关检测试剂盒对 DBD 等离子体

处理后水华鱼腥藻悬液中生成的 H_2O_2 和 O_3 的浓度进行测定^[22], 具体实验过程如下: 将培养至对数生长期的 100 mL 水华鱼腥藻悬液离心 ($5\ 000\ r\cdot\min^{-1}$) 10 min 后弃上清液, 加入等体积超纯水排除培养液干扰后加入等离子体反应器。使用 DBD 等离子体处理藻悬液, 放电功率: 50 W; 空气流量: $100\ L\cdot h^{-1}$; 处理时间: 0 min、2 min、4 min、6 min、8 min、10 min。高速离心 ($8\ 000\ r\cdot\min^{-1}$) 10 min 取上清液, 分别使用 H_2O_2 和 O_3 检测试剂盒测定上清液中 H_2O_2 和 O_3 的浓度。

3 结果与讨论

3.1 水华鱼腥藻细胞浓度与光密度线性回归方程

水华鱼腥藻细胞浓度与藻悬液光密度的线性回归方程如图 2 所示, 拟合结果为 $y = 5.088\ 5x + 0.632$, $R^2 = 0.999\ 4$ 。结果表明在一定浓度范围内, 水华鱼腥藻的细胞浓度与藻悬液光密度呈良好的线性关系。

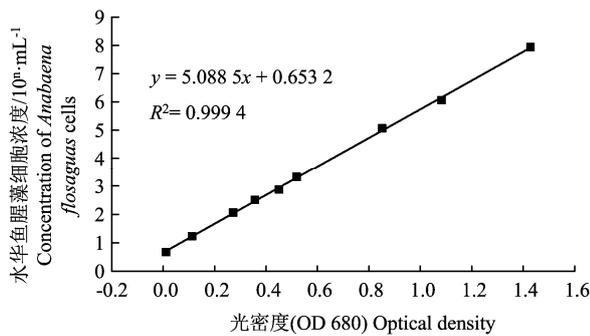


图 2 水华鱼腥藻细胞浓度与藻悬液光密度 (OD_{680}) 的线性回归方程

Figure 2 Linear regression equation between cellular concentration and optical density (OD_{680}) of *Anabaena flosaguas* suspensions

3.2 等离子体失活水华鱼腥藻的效果

图 3 反映了输入功率对水华鱼腥藻失活效果的影响。当空气流量相同时 ($100\ L\cdot h^{-1}$), 随着输入功率增加, 水华鱼腥藻的失活效果逐渐提高。当输入功率分别为 40 W、50 W 和 60 W 时, 等离子体处理 6 min 后藻悬液中藻细胞浓度分别为 $(5.36 \pm 0.27)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 、 $(2.81 \pm 0.22)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 和 $(2.05 \pm 0.34)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$; 处理 10 min 后藻悬液中藻细胞浓度分别为 $(2.40 \pm 0.41)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 、 $(1.96 \pm 0.26)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 和 $(1.00 \pm 0.45)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 。产生这一现象的主要原因可能是由于输入功率提高导致放电过程中紫外光的产生强度随之增加, 而紫外光具有较好的杀菌作用^[23]。此外, 增加输入功率的同时也

提高了气相活性物质 ($\cdot OH$ 、 O 等) 的生成量, 导致其与水华鱼腥藻发生反应的概率增大, 提高了失活效果。然而进一步提高输入功率对失活率的提升效果并不明显, 放电功率大于 80 W 后藻细胞失活率反而下降。这可能是由于输入功率的增大导致放电电场强度增大从而提高了气相臭氧的产生浓度, 臭氧浓度的迅速增加促使反应平衡左移, 使得臭氧加速分解^[24]。另一方面, 由于空气中存在大量氮气分子, 其在高压放电条件下容易与氧气发生反应生成大量氮氧化物 (N_xO_y)。随着输入功率增大, 氮氧化物与氧分子反应生成更多硝酸根离子, 从而导致氧分子产生的活性物质的量减少。上述原因协同导致了水华鱼腥藻的失活率在放电功率过大的情况下降低。

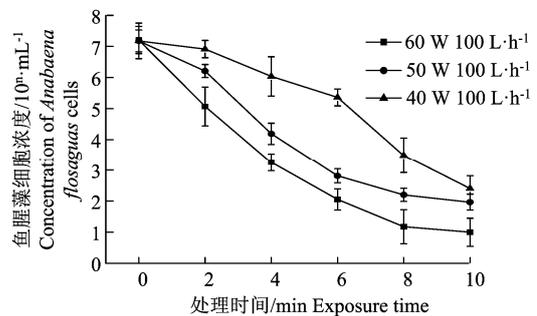


图 3 输入功率对水华鱼腥藻失活效果的影响
Figure 3 Effect of input power on the inactivation of *Anabaena flosaguas* by DBD plasma

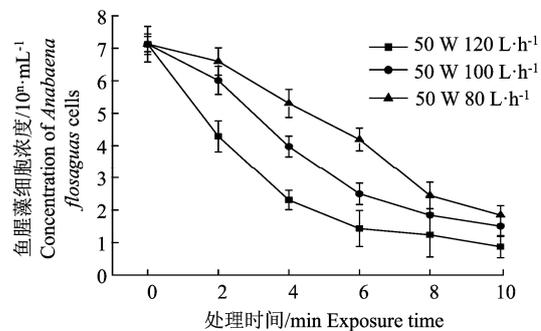


图 4 空气流量对水华鱼腥藻失活效果的影响
Figure 4 Effect of air flow rate on the inactivation of *Anabaena flosaguas* by DBD plasma

图 4 反映了空气流量对等离子体失活水华鱼腥藻效果的影响。由图可见, 在固定功率的情况下 (50 W), 水华鱼腥藻的失活率随着空气流量的增大明显上升。当空气流量分别为 $80\ L\cdot h^{-1}$ 、 $100\ L\cdot h^{-1}$ 和 $120\ L\cdot h^{-1}$ 时, 等离子体处理 4 min 后藻悬液中藻细胞浓度分别为 $(5.31 \pm 0.35)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 、 $(3.98 \pm 0.32)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$ 和 $(2.31 \pm 0.30)\ log_{10}\cdot mL^{-1}$; 处理 10 min 后藻悬液中藻细胞浓度分别为 (1.84 ± 0.29)

$\log_{10}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $(1.50 \pm 0.13)\log_{10}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $(0.87 \pm 0.34)\log_{10}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。空气流量不同意味着同一时间段内进入反应区域的氧分子数量不同, 随着空气流量的增大, 反应器内的氧分子浓度逐渐升高。经过高压放电, 氧分子会解离成为氧原子并进一步反应生成臭氧分子^[20]。气相臭氧分子数量的增多意味着通过渗透过程进入液相反应区的臭氧分子增加, 其与水华鱼腥藻的接触几率也相应增大, 从而导致水华鱼腥藻的失活率提高。另一方面, 随着空气流量的增加, 放电过程中产生的 H_2O_2 浓度也增加^[22]。由于 H_2O_2 本身具有很强的细胞失活能力^[25], 且 O_3 和 H_2O_2 易发生反应生成 $\cdot\text{OH}$, 均大大增强了反应器内活性物质的氧化能力。上述原因协同导致了水华鱼腥藻的失活率随着空气流量的增大而提高。

3.3 鱼腥藻毒素浓度与液相峰面积线性回归方程

鱼腥藻毒素浓度与其液相峰面积的线性回归方程如图 5 所示, 为 $y = 85.619x - 0.1486$, $R^2 = 0.9998$ 。结果表明在标样浓度范围内, 液相峰面积和鱼腥藻毒素浓度呈良好的线性关系。

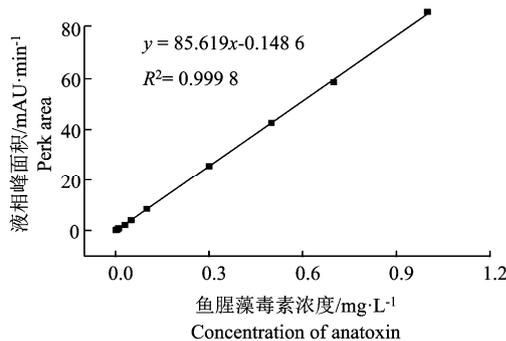


图 5 鱼腥藻毒素浓度与其液相峰面积的线性回归方程

Figure 5 Linear regression equation between the concentration of Anatoxin-a and its HPLC peak area

3.4 等离子体降解鱼腥藻毒素的效果

如图 6 所示, 当空气流量固定时 ($100\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$), 在相同的等离子体处理时间下鱼腥藻毒素的浓度均随输入功率的增大而显著降低, 这说明等离子体在失活藻细胞的同时也可同步降解藻毒素。当输入功率分别为 40 W、50 W 和 60 W 时, 等离子体处理 1 min 后上清液中藻毒素浓度分别为 $(0.93 \pm 0.04)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(0.84 \pm 0.08)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.78 \pm 0.03)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 处理 4 min 后上清液中藻毒素浓度分别为 $(0.21 \pm 0.02)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(0.17 \pm 0.04)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(1.20 \pm 0.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。大功率状态下产生的更多液相活性物质可与更多的藻毒素分子发生氧化反应, 导致其浓度降低。值得一提的是, 藻悬液中鱼腥藻毒素的浓度在等离子体处理 1 min 后达到最大值, 这可能是由于

等离子体处理导致水华鱼腥藻破裂, 藻毒素伴随胞质溢出藻细胞^[17]。在 0~1 min 的处理时间段内, 藻毒素的降解速度小于其泄露速度, 导致其浓度逐渐升高。处理时间超过 1 min 后, 大部分的藻细胞已破裂完毕, 藻毒素的溢出速度随之降低, 且藻悬液中产生的活性物质此后更多的与藻毒素发生氧化反应, 导致藻毒素的浓度显著降低。

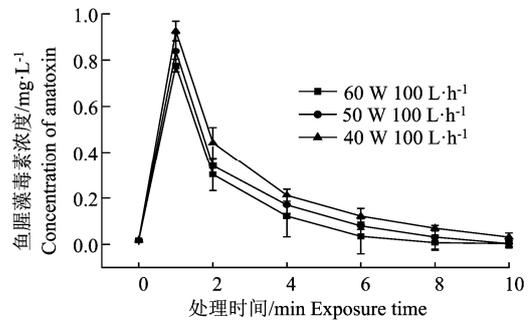


图 6 输入功率对等离子体降解鱼腥藻毒素的影响

Figure 6 Effect of input power on the degradation of Anatoxin-a by DBD plasma

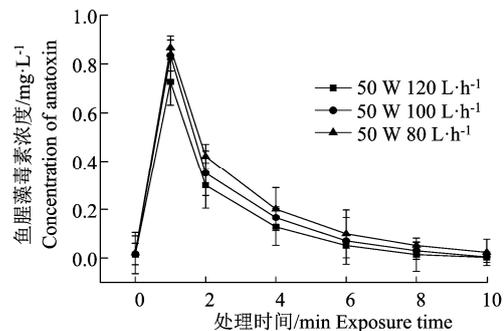


图 7 空气流量对等离子体降解鱼腥藻毒素的影响

Figure 7 Effect of air flow rate on the degradation of Anatoxin-a by DBD plasma

如图 7 所示, 当放电功率固定时 (50 W), 在相同的等离子体处理时间下鱼腥藻毒素的浓度均随空气流量的增大而显著降低。当空气流量分别为 $80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $100\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $120\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 等离子体处理 1 min 后上清液中藻毒素浓度分别为 $(0.87 \pm 0.05)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(0.83 \pm 0.06)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.73 \pm 0.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 处理 4 min 后上清液中藻毒素浓度分别为 $(0.20 \pm 0.09)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(0.17 \pm 0.04)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(0.13 \pm 0.08)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如 3.2 中所述, 大空气流量下产生的更多气相活性物质将渗透进入藻悬液并与更多的藻毒素分子发生氧化反应, 导致其浓度降低。与图 5 类似, 藻悬液中鱼腥藻毒素的浓度也在等离子体处理 1 min 后达到最大值, 相关解释同上文。

3.5 等离子体诱导藻悬液中生成的活性物质浓度

等离子体在气相和气液交界相的放电可以产生

大量的、多种类型的等离子体化学反应,形成种类繁多的初级和次级活性物质,这些组分能够进入液体发挥作用^[22]。根据之前的研究,等离子体对液面的穿透深度有限,等离子体中的活性物质(如·OH),仅仅对藻悬液中接近液面位置的藻细胞发生直接的氧化作用,更多的是通过多种等离子体化学反应在藻悬液中诱导产生多种短寿命和长寿命的活性物质,通过一系列水参与的生物化学反应而作用于藻悬液中的大部分藻细胞^[26]。其中,短寿命活性物质具有较短的半衰期以及较强的反应活性而较难被检测到,因此本研究中检测了不同剂量等离子体处理后藻悬液中生成的重要长寿命活性物质 H₂O₂ 和 O₃ 的浓度变化。

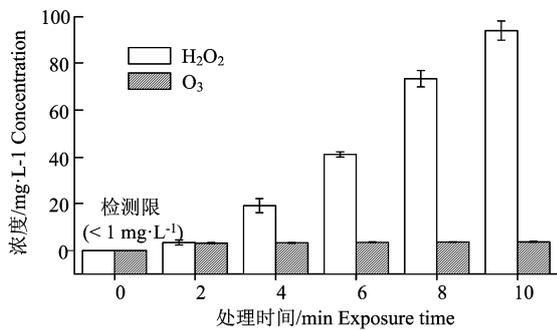
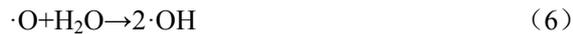


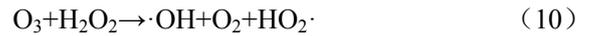
图 8 等离子体处理后藻悬液中 H₂O₂ 和 O₃ 的浓度变化
Figure 8 Concentrations of H₂O₂ and O₃ in the plasma-treated *Anabaena flosaquas* suspensions

如图 8 所示,随着等离子体处理时间的增加,藻悬液中 H₂O₂ 的浓度持续增高,而 O₃ 的浓度在上升至 3 mg·L⁻¹ 左右后基本不变。等离子体处理 10 min 后,上清液中 H₂O₂ 的浓度由未处理时的 0 mg·L⁻¹ 提升至 (93.67 ± 4.06) mg·L⁻¹,而 O₃ 的浓度则增高至 (3.73 ± 0.24) mg·L⁻¹。DBD 等离子体失活水中藻细胞及同步降解藻毒素主要是通过产生如 H₂O₂ 和 O₃ 等活性物质来发生功效的,相关反应方程式如下^[22,26]:

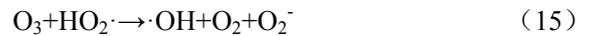
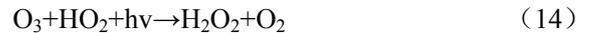
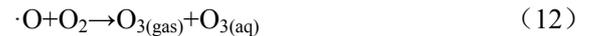


藻细胞失活和藻毒素降解过程中消耗了一部分 H₂O₂ 和 O₃。此外,部分 H₂O₂ 可在藻悬液中转化成·OH 和 O 等短寿命活性物质从而发挥更强的氧化

作用,相关反应方程式如下:



此外当空气进入 DBD 反应区时, O₂ 发生氧化反应产生 O₃ 并进入藻悬液中。一部分 O₃ 在溶液中由气态转化成液态,经过液相反应生成·OH 等强氧化性活性物质作用于藻细胞和藻毒素^[22]。值得一提的是气态 O₃ 也可直接参与藻细胞和藻毒素的氧化过程,但由于其与藻细胞和藻毒素的接触几率有限,因此只有少部分气态 O₃ 能参与此反应。相关反应方程式如下^[26]:



4 结论

本研究以典型水华蓝藻--水华鱼腥藻及其产生的鱼腥藻毒素为研究对象,主要研究了介质阻挡放电等离子体对水华鱼腥藻和鱼腥藻毒素的失活和同步降解效果,考察了输入功率、空气流量等因素对失活和降解效果的影响。研究发现介质阻挡放电等离子体可实现对水华鱼腥藻的高效失活。此外,处理过程中水华鱼腥藻细胞发生破裂导致藻毒素溢出至藻悬液中,延长等离子体处理时间即可对其进行快速降解。等离子体输入功率为 50 W,空气流量为 100 L·h⁻¹ 时,10 min 处理即可失活藻悬液中超过 5 log₁₀·mL⁻¹ 浓度的水华鱼腥藻,与此同时藻悬液中鱼腥藻毒素的浓度同步降低了 99% 以上。在一定范围内,藻细胞的失活效果及藻毒素的降解效果随输入功率和空气流量的增大而提高。等离子体诱导藻悬液中生成的重要长寿命活性物质 H₂O₂ 和 O₃ 被认为在藻细胞失活和藻毒素降解过程中发挥了重要作用。

参考文献:

- [1] 王亚超,徐恒省,王国祥,等. 氮、磷等环境因子对太湖微囊藻与水华鱼腥藻生长的影响[J]. 环境监控与预警, 2013,5(1):7-10.
- [2] 王成贵,曹勇,汪海波. 巢湖西半湖水体富营养化污染状况及防治对策[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(8): 1475-1476.
- [3] 王红兵,朱惠刚. 淡水浮游藻类污染及其毒性[J]. 上海环境科学, 1995(8): 38-41.
- [4] 黄道孝,肖军华,裴承新,等. 鱼腥藻毒素(Anatoxins)

- 研究进展[J]. 中国海洋药物, 2004, 23(2): 47-52.
- [5] 王丹丹. 鱼腥藻毒素(ANTX--a)诱导鲫鱼免疫细胞毒效应及机理研究[D]. 杭州:杭州师范大学,2016.
- [6] 吴张永, 袁子荣, 王强, 等. 用流体动力技术治理蓝藻水华的研究[J]. 机床与液压, 2003, 31(2): 186-187.
- [7] 廖兴盛, 汪星, 赵开弘, 等. 光催化纳米 TiO₂ 治理蓝藻工艺的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(6): 16-19.
- [8] 吕乐, 尹春华, 许倩倩, 等. 环境有效微生物菌剂治理蓝藻水华研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(8): 1-5.
- [9] 聂秋月, 谢悦波, 庄景, 等. 高效微生物治理蓝藻实验[J]. 世界科技研究与发展, 2008, 30(4): 430-432.
- [10] 宋益峰, 兰林, 吴江. 我国典型浅水湖泊蓝藻水华治理技术研究进展[J]. 中国水运(下半月刊), 2010, 10(8): 154-155.
- [11] 刘映. 湖泊富营养化及蓝藻水华治理方法述评[J]. 黑龙江科技信息, 2009(19): 185.
- [12] 孙亚兵, 任兆杏. 非平衡态等离子体技术在环境保护领域的应用[J]. 环境科学研究, 1998, 11(4): 24-26
- [13] 蒋达华,任如山. 等离子体技术在环境污染治理中的应用研究[J]. 环境技术,2004,22(2):16-19.
- [14] LU X, NAIDIS G V, LAROUCSI M, et al. Guided ionization waves: Theory and experiments[J]. Phys Rep,2014, 540(3):123-166.
- [15] WANG C H, LI G F, WU Y, et al. Role of bipolar pulsed DBD on the growth of microcystis aeruginosa in Three-Phase discharge plasma reactor[J]. Plasma Chem Plasma P,2007, 27(1):65-83.
- [16] PU S, CHEN J, WANG G, et al. Inactivation of microcystis aeruginosa using dielectric barrier discharge low-temperature plasma[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(19): 194105.
- [17] ZHANG H, YANG L, YU Z, et al. Inactivation of microcystis aeruginosa, by DC glow discharge plasma: Impacts on cell integrity, pigment contents and microcystins degradation[J]. J Hazard Mater, 2014, 268(3):33-42.
- [18] LI L, ZHANG H, HUANG Q. New insight into the residual inactivation of Microcystis aeruginosa by dielectric barrier discharge[J]. Sci Rep,2015, 5(1):13683.
- [19] 周超,梁良. 介质阻挡放电及其应用[J]. 陕西师范大学学报(自科版),2003,31(z1):80-81.
- [20] WANG J, SUN Y, FENG J W, et al. Degradation of trichloroan in water by dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂/activated carbon fibers: Effect of operating parameters and byproducts identification[J]. Chem Eng J,2016, 300:36-46
- [21] AZEVEDO J, OSSWALD J, GUILHERMINO L, et al. Development and validation of an SPE-HPLC-FL method for the determination of anatoxin-a in water and trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. Anal Lett, 2011, 44(8): 1431-1441.
- [22] ZHANG Z, XU Z, CHENG C, et al. Bactericidal effects of plasma induced reactive species in dielectric barrier gas-liquid discharge[J].Plasma Chem Plasma P, 2017, 37(2): 415-431.
- [23] 柯强,李文红,陈英旭. 紫外线杀菌效能的研究[J]. 环境污染与防治,2003,25(3):136-138,144.
- [24] 白希尧,张芝涛,白敏茹,等. 臭氧产生方法及其应用[J]. 自然杂志,2000,22(6):347-354.
- [25] 倪萍. 一种新型杀菌技术:过氧化氢等离子灭菌系统[J]. 医疗卫生装备,2005(A09):178-178.
- [26] ZHANG Z, SHEN J, CHENG C, et al. Generation of reactive species in atmospheric pressure dielectric barrier discharge with liquid water[J]. Plasma Sci Technol, 2018, 20(4): 57-62.