

二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸对棕囊藻细胞去除的研究

王梅, 尹平河*, 赵玲, 洪爱华, 吕颂辉, 齐雨藻

(暨南大学生命科学技术学院, 广州 510632)

摘要: 研究了二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸对球形棕囊藻的灭杀和控制作用, 及其投药时间对除藻效果的影响, 并比较 2 种药剂的除藻效果, 初步探讨了除藻机理. 结果表明, 这 2 种除藻剂可以缓释次氯酸, 提高其稳定性, 有较长的药效期. 当有效氯浓度达到 4.5mg/L 时, 2 种药剂均能有效地控制和灭杀球形棕囊藻, 具有高效、低毒的优点. 有效氯浓度为 5.0mg/L, 藻细胞去除率在 24h 可达到 90% 以上. 在等于和大于 5.0mg/L 有效氯浓度时, 三氯异氰脲酸的除藻效果优于二氯异氰脲酸钠, 通过对 2 种药剂除藻率的 t 检验进一步证实了这一结论.

关键词: 除藻剂; 二氯异氰脲酸钠; 三氯异氰脲酸; 球形棕囊藻

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0956-04

Sodium Dichlorinated Isocyanuric Acid and Trichloroisocyanuric Acid for Removing Cells of *Phaeochystis globosa*

WANG Mei, YIN Ping-he, ZHAO Ling, HONG Ai-hua, LÜ Song-hui, QI Yu-zao

(College of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Removal and control of *Phaeochystis globosa* cells by sodium dichlorinated isocyanuric acid and trichloroisocyanuric acid were studied. Removal efficiency of the two algaecides was contrasted and removal mechanism was also discussed. The results suggest both of the algaecides have excellent ability to remove and control *Phaeochystis globosa* cells. Hypochlorous acid is released slowly by the two algaecides and maintains its stabilization. The effective concentration of available chlorine is 4.5mg/L. The removal efficiency is more than 90% within 24 hours at the available chlorine's dosage of 5.0mg/L. Trichloroisocyanuric acid could remove *Phaeochystis globosa* cells more effectively than sodium dichlorinated isocyanuric acid when concentration of available chlorine was more than 5.0mg/L. The conclusion was identified by t test of available chlorine and removal efficiency.

Key words: algaecide; sodium dichlorinated isocyanuric acid; trichloroisocyanuric acid; *Phaeochystis globosa*

面对日趋严重的赤潮灾害, 其治理方法, 据报道已有多, 按除藻技术类型可化分为物理除藻法、化学除藻法、生物除藻法^[1, 2]. 化学除藻技术是目前使用最多, 也是最为成熟的除藻技术. 其中氧化型除藻剂应用较为广泛的是氯气和次氯酸钠^[2]. 氯气和次氯酸钠, 与水发生化学反应, 生成次氯酸(HClO), 次氯酸具有优异的杀生作用, 并且低毒. 但是, HClO 极不稳定, 水中 pH > 6.5 就开始电离成 H⁺ 和 ClO⁻ (杀生用途仅为 HClO 的 1% ~ 2%^[3]), 大幅度降低了杀生效果^[4]. 因此, 需要寻找能缓释次氯酸, 并使之保持稳定的药剂, 提高除藻效果, 降低使用量, 高效环保. 基于上述原因, 本文选择二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸来除藻, 它们可以稳定地、不断地、缓慢地产生活性氯, 从而控制和杀灭棕囊藻细胞. 探讨了它们对球形棕囊藻的去除能力和除藻机理, 并比较了这 2 种药剂的除藻效果.

根据文献报道, 二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸具有优异的杀菌能力, 在工业水处理、农业以及水

产养殖等方面有着广泛的应用^[5, 6]. 这 2 种药剂在水中缓慢释放 HClO 的同时, 可以产生使 HClO 稳定的稳定剂, 并且它们的有效氯含量高(二氯异氰脲酸钠为 56% ~ 62%, 三氯异氰脲酸可达 90% 以上), 其产品为固体, 便于运输和投加^[3~6]. 本文利用这 2 种药剂的以上优点, 来用于除藻实验研究.

1 材料与方法

1.1 赤潮生物的选择和培养

球形棕囊藻(*Phaeocystis globosa* Scherffel) 属于定鞭金藻门(Haptophytes 或 Prymnesiophytes), 是一种广温广盐的藻类^[7, 8]. 近年来, 世界范围内陆续有棕囊藻赤潮发生, 并且地理范围不断扩大, 其危害日

收稿日期: 2005-04-08; 修订日期: 2005-07-18

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2001CB409710); 国家自然科学基金项目(20277016); 广东省自然科学基金重点项目(04105835)

作者简介: 王梅(1978~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析与治理技术.

* 通讯联系人, E-mail: tyinph@jnu.edu.cn

趋严重^[9~13]. 在广东沿海、香港海域连年多次暴发大规模棕囊藻赤潮, 2005-04 再次在广东湛江暴发. 本文选择棕囊藻作为研究目标藻. 藻种由暨南大学水生生物研究所分离提供. 培养基 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 4 000 lx, 光暗比为 12h/12h, 3d 后, 初始藻细胞密度达到 10⁴ cells/mL 开始除藻实验.

1.2 有效氯含量测定

二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸有效氯含量, 采用间接碘量法^[14]测定. 根据测得的有效氯含量和

实验所需的有效氯浓度, 换算出这 2 种药剂相应的投加量.

1.3 除藻实验方法^[15]

在 4 只 250mL 三角瓶中分别加入藻密度为 1.0 × 10⁴ cells/mL 藻液 100mL, 分成 2 组, 1 组为空白作对照用, 另 1 组中加入一定量的除藻剂, 立即摇匀, 使药剂充分与藻细胞作用. 这 2 组用于观察除藻效果, 双份平行实验, 然后放入培养箱, 定期在显微镜下测定藻细胞数并观察藻细胞的形态变化. 藻类的生长情况以细胞数为指标, 采用血球计数板法. 取样时, 需将样品摇匀. 首次取样时间为 12h, 随后每 24h 取样一次. 除藻效果采用除藻率来评价, 公式如下:

除藻率 =
$$\frac{\text{空白样的活藻细胞密度} - \text{加入除藻剂样品中的活藻细胞密度}}{\text{空白样的活藻细胞密度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 有效氯浓度对除藻率的影响

图 1 为加药时间 48h 的除藻效果. 从图 1 可知, 除藻率与有效氯的浓度之间存在明显相关, 除藻率随着有效氯浓度的增加而提高. 有效氯浓度小于 4.0 mg/L 时, 除藻效果不理想, 当浓度等于或大于 4.5 mg/L 时, 除藻率可达 80% 以上, 投药 1d 后, 与未加除藻剂的对照组相比, 肉眼即可观察到原来棕色的藻液变得较透明, 瓶底出现沉淀. 在显微镜下观察, 可以看到有的细胞已经不完整, 有的细胞颜色加深, 一些细胞变成碎片, 还有一些藻细胞凝聚成团, 形成沉淀, 已经看不到与对照组形态结构一致的藻细胞. 随着有效氯浓度地增大, 除藻效果随之提高. 当有效氯的浓度增大到 5.0 mg/L 时, 除藻率达到 90% 以上.

从图 1 看出, 二氯异氰脲酸钠的有效氯浓度小于 4.5 mg/L 时除藻效果优于三氯异氰脲酸, 而当浓度超过 5.0 mg/L 时三氯异氰脲酸除藻率高一些. 为验证上述结论, 对 2 种药剂有效氯浓度 3.0~4.5 mg/L 和 5.0~6.0 mg/L 和对应的除藻率分别进行 *t* 检验. 从表 1 和表 2 可知, 所得 *t* 值均大于临界值, *t*_{0.95(3)} = 3.18, 表明二氯异氰脲酸钠和三氯异氰脲酸的除藻率, 在有效氯浓度 3.0~4.5 mg/L 和 5.0~6.0 mg/L 的范围内均存在显著性差异, 从而证实了上述结论.

产生这一结果的原因, 初步分析是因为三氯异氰脲酸的在水中溶解度(12 g/kg)^[15]比二氯异氰脲

酸钠(250 g/kg)^[16]的低, 在没有达到有效除藻效果的有效氯浓度时, 由于其溶解度较低, 在藻液中释放次氯酸的速度较慢, 不能很好的抑制藻生长, 从而其除藻效果要比同有效氯浓度二氯异氰脲酸钠要差, 而在达到对藻生长抑制浓度时, 由于三氯异氰脲酸释放有效氯的时间更长, 这样药效更持久, 从而有较好的除藻效果.

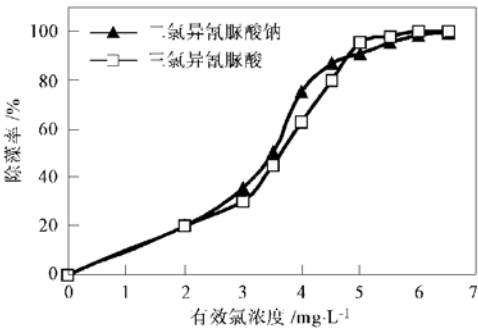


图 1 不同浓度有效氯的除藻效果

Fig. 1 Removal effect by available chlorine of different concentration

表 1 药剂除藻率显著性检验

Table 1 Significance test on removal efficiency of the algacides					
浓度 /mg·L ⁻¹	除藻率/%		除藻率 差值/%	差值标准 偏差/%	<i>t</i>
	二氯异氰脲酸钠	三氯异氰脲酸			
3.0	35.5	30.0	5.5		
3.5	50.1	45.0	5.1	3.20	4.56
4.0	75.0	63.0	12.0		
4.5	86.6	80.0	6.6		
5.0	95.0	91.0	4.0		
5.5	97.8	95.0	2.8	1.27	3.86
6.0	100.0	98.0	2.0		
6.5	100.0	99.0	1.0		

2.2 投药时间对除藻率的影响

图2和图3分别是在藻液中投加一定浓度的二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸后,7d内藻细胞数去除的变化情况。

从图2可知,投加二氯异氰尿酸钠的有效氯浓度小于4.5 mg/L时,除藻率较低,药效期比较短。有效氯浓度为4.0 mg/L时,除藻率为75%,投药72h后藻细胞密度开始增加,6d后,藻细胞增值明显,反弹较快。只有当二氯异氰尿酸钠的有效氯浓度等于或大于4.5 mg/L时,才能达到80%以上的除藻率,可确定有效氯浓度为4.5 mg/L为二氯异氰尿酸钠的最低除藻浓度。

从图3可知,当有效氯浓度小于4.5 mg/L时,三氯异氰尿酸的除藻率比较低,在相同的条件下,其除藻率比二氯异氰尿酸钠低,药效期也更短。当有效氯浓度大于4.5 mg/L时,除藻率达到80%以上,在有效氯浓度为5.0 mg/L时可达95%,药效期可维持7d,能达到很好的除藻效果。

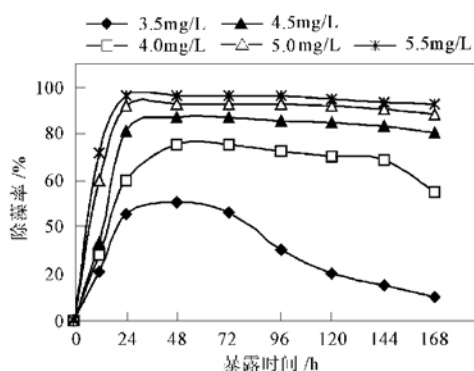


图2 时间对二氯异氰尿酸钠除藻效果的影响

Fig. 2 Effect of time on removal efficiency by sodium dichlorinated isocyanuric acid

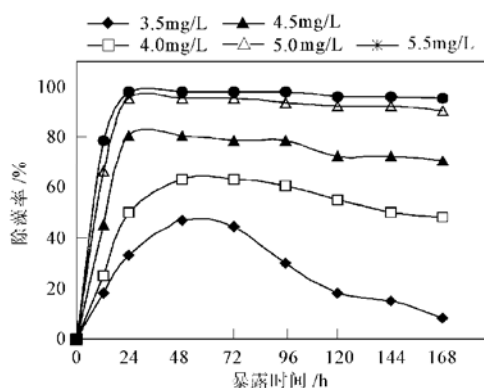
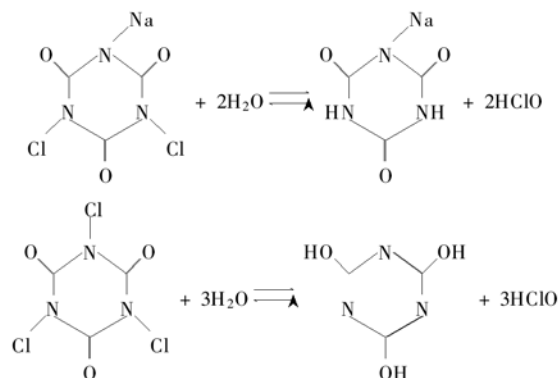


图3 时间对三氯异氰尿酸除藻效果的影响

Fig. 3 Effect of time on removal efficiency by trichlororoisocyanuric acid

2.3 除藻机理

二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸在水中的水解反应为:



二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸在水体中发生水解反应,其水解产物次氯酸是小分子的强氧化剂,并且呈电中性,能很快的扩散到带负电荷的藻细胞表面,通过氧化作用破坏细胞壁和细胞膜,使细胞的通透性改变,进而进入藻细胞体内,抑制和破坏各种带-SH基的酶类。由于藻的营养要经过酶的作用才能被吸收,酶被破坏了,藻细胞也就随之死亡。

由于它们的水解反应为可逆反应,当达到水解平衡时,藻液中的次氯酸浓度比较低,一旦次氯酸与藻细胞结合,次氯酸被消耗,反应就会向生成次氯酸的方向进行,因而达到缓慢释放次氯酸的目的,这样使有效氯的释放是一个比较均匀的过程,药效更持久,同时避免了因为药品局部浓度过高而伤害其它生物。另外,水解产物基团和氰尿酸是次氯酸的稳定剂^[2,5,6],使极不稳定的次氯酸不发生分解,因此药品具有较好的除藻效果。以往文献报道,有不少利用次氯酸杀生作用来去除其它藻类的研究,与之相比较,次氯酸对球形棕囊藻也有很好的去除效果,表明二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸是广谱性除藻试剂。

实际应用中,受海浪的冲击,药剂的浓度会被稀释,低于有效浓度,会降低除藻效果。因而在此研究的基础上,可进一步尝试选用一些具有良好控释、缓释性能的高分子材料作为基体,与这2种除藻剂相结合,制备缓释药物,使药剂有更好的缓释次氯酸效果,次氯酸更稳定。这样,可以延长药物的作用时间,增强药物对赤潮生物的灭杀性能,避免药物局部过浓对海洋中其他生物的伤害,提高赤潮现场治理的效果。

3 结论

(1) 二氯异氰尿酸钠和三氯异氰尿酸均具有优

异的除藻效果,有效氯浓度在 4.5 mg/L 以上时,除藻率达 80% 以上,并且随着有效氯浓度的增加,除藻率随之提高。

(2) 三氯异氰尿酸在有效氯浓度等于和大于 5.0 mg/L 时,除藻效果优于二氯异氰尿酸钠,而在低浓度时不如二氯异氰尿酸钠,估计与其溶解度和释放 HClO 的速度有关。

(3) 这 2 种药剂均是通过水解反应生成的 HClO 来除藻,具有高效、低毒、药效期长的优点,是较理想除藻剂。

参考文献:

- [1] 余国忠,余国庆,史本林. 富营养化水源中藻类控制的研究进展[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2000, 13(4): 482 ~ 485.
- [2] 蒋道松,刘其城,章俭,等. 除藻技术新进展[J]. 常德师范学院学报(自然科学版), 2000, 12(1): 25~ 31.
- [3] 普红平,杨靖中,杨淑仙. 优氯净对高炉净环水的杀菌效果和机理分析[J]. 云南化工, 1998, 3: 56~ 58.
- [4] 叶永荣. 试论菌藻控制和强氯精在循环冷却水系统中的应用[J]. 工业水处理, 1994, 14(3): 31~ 32.
- [5] 林雪梅. 三氯异氰尿酸的生产及应用[J]. 精细与专用化学品, 2002, 21: 54~ 56.
- [6] 钱亚清. 高效消毒剂优氯净的生产和应用[J]. 福建化工, 1994, 2: 28~ 31.
- [7] Riegman R, Boekel W V. The ecophysiology of *Phaeochystis globosa*: a review[J]. Journal of Sea Research, 1996, 35(4): 235~ 242.
- [8] 沈萍萍,王艳,齐雨藻,等. 球形棕囊藻的生长特性及生活史研究[J]. 水生生物学报, 2000, 24(6): 635~ 643.
- [9] Gerhard C C. Accumulation and sedimentation of *Phaeochystis globosa* in the dutch wadden sea[J]. Journal of Sea Research, 1996, 36 (3/4): 321~ 327.
- [10] Madhupratap M, Surekha S, Mangesh G. A first report on a bloom of the marine prymnesiophycean, *Phaeocystis globosa* from the Arabian Sea[J]. Oceanologica Acta, 2000, 23: 83~ 90.
- [11] 齐雨藻,徐宁,王艳,等. 中国赤潮研究的新进展[J]. 中国基础科学, 2002, 4: 23~ 28.
- [12] 陈菊芳,徐宁,江天久,等. 中国赤潮新记录种——球形棕囊藻 *Phaeocystis globosa* [J]. 暨南大学学报(自然科学版), 1999, 20(3): 124~ 129.
- [13] Chen Yue Qin, Wang Ning, Zhang Peng, et al. Molecular evidence identifies bloom-forming *Phaeocystis* (Prymnesiophyta) from coastal waters of southeast China as *Phaeocystis globosa* [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2002, 30: 15~ 22.
- [14] 卢晓翠. 碘量法测定二氯异氰尿酸钠有效氯含量[J]. 第一军医大学学报, 2000, 20(4): 314~ 315.
- [15] 洪爱华,尹平河,赵玲,等. 新洁而灭对海洋原甲藻赤潮生物的灭杀与抑制[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(2): 64~ 67.
- [16] 徐宁,沙昌瑞,王晓平,等. 用二氯异氰尿酸钠水溶液代替氯水的优点[J]. 实验室研究与探索, 2002, 6: 102~ 103.