

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.007

双十二烷基 γ -双季铵盐杀生剂的杀藻性能及机制

陈慧娴, 王美娟, 陈 萍, 毛林强, 张文艺

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 为探究本课题组合成的一种双十二烷基 γ -双季铵盐 (简称 CP16) 杀生剂的杀藻性能及机制, 考察了不同投药量、光照条件对铜绿微囊藻和小球藻的去除效果, 通过与聚合氯化铝对比, 分析推测了杀藻机理。结果表明: 当 CP16 投加量为 5 mg/L 时, 铜绿微囊藻和小球藻浊度在第 7 d 时能达到最低值, 去除率分别为 50.91% 和 10.98%, 且 15 d 时能保持较低水平; 当投加量为 5~15 mg/L 时, 1 d 后, 铜绿微囊藻和小球藻藻液的 OD₄₂₀ 值均比初始藻液低, 且 15 d 后仍维持在较低值, 没有增长的趋势, CP16 对铜绿微囊藻和小球藻的叶绿素 a (Chla) 去除率可高达 100%; 加入 5 mg/L CP16 后, 在全光照和光暗周期为 12 h : 12 h 光循环条件下, CP16 对藻类生长的抑制效果较好, 去除率均能达到 99%。CP16 为对称型阳离子双季铵盐, 具有水溶性聚季铵盐特性, CP16 通过其自身特殊分子结构, 通过絮凝、吸附、毒性作用促使藻细胞变性死亡。CP16 的特殊结构使其具有较强的杀生活性, 既能实现杀藻的效果, 又不会形成生物积累效应。CP16 因为其较好的除藻效果和特殊结构, 具有很好的发展前景。

关键词: 杀生剂; 双十二烷基 γ -双季铵盐 (CP16); 杀生活性; 杀藻

中图分类号: X 522

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)05-0048-09

Algae Killing Performance and Mechanism of CP16 Biocide

CHEN Huixian, WANG Meijuan, CHEN Ping, MAO Linqiang, ZHANG Wenyi

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In order to explore the algicidal performance and mechanism of a new kind of didecyl γ -diquaternary ammonium salt (CP16) biocide, the removal effect of different dosage and light conditions on *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella pyrenoidosa* were investigated. The mechanism of killing algae by CP16 was analyzed and speculated by comparing with polyaluminum chloride. The results showed that when the concentration of CP16 was 5 mg/L, the turbidity of *microcystis aeruginosa* and *chlorella pyrenoidosa* reached the lowest value on the 7th day, and the removal rates were 50.91% and 10.98% respectively, and the turbidity remained at a low level on the 15th day. When the dosage was

收稿日期: 2022-03-15。

基金项目: 常熟市科技发展资助项目 (社会发展) (CS202005)。

作者简介: 陈慧娴 (1997—), 女, 江苏南通人, 硕士生。通信联系人: 张文艺 (1968—), E-mail: zwy@cczu.edu.cn

引用本文: 陈慧娴, 王美娟, 陈萍, 等. 双十二烷基 γ -双季铵盐杀生剂的杀藻性能及机制[J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2022, 34(5): 48-56.

5—15 mg/L, the OD_{420} of *microcystis aeruginosa* and *chlorella pyrenoidosa* were lower than that of the initial blank one day later, and remained at a low value after 15 days without increasing trend. The Chla removal rate of CP16 to *microcystis aeruginosa* and *chlorella pyrenoidosa* was as high as 100%. After adding 5 mg/L CP16, the inhibition effect of CP16 on algae growth was better under the conditions of full light and dark 12 h : 12 h photocycle, and the removal rate could reach 99%. CP16 is a symmetrical cationic bisquaternary ammonium salt, which has the characteristics of water-soluble polyquaternary ammonium salt. CP16 promotes the degeneration and death of algae cells through its special molecular structure, flocculation, adsorption and toxicity. The special structure of CP16 makes it have strong killing activity, which can not only achieve the effect of killing algae, but also not form the effect of bioaccumulation. CP16 has a good development prospect because of its good algae removal effect and special structure.

Key words: biocide; CP16; killing activity; algae killing

杀生剂,即杀菌灭藻剂,是一类使用领域较广、使用量较多的水处理药剂。在循环冷却水系统中,适宜的温度、pH,极易导致微生物(菌藻类)的大量生长繁殖^[1]。这一方面会使得循环冷却水系统中的金属设备(管道、换热器等)腐蚀;另一方面,还会产生微生物黏泥,沉积在换热器管表面,降低换热效果,严重影响生产的正常运行^[2]。因而亟需对循环冷却水系统中微生物的生长加以控制,最常用的方法是向循环水中投加杀生剂^[3]。此外,水产养殖中,蓝藻爆发时有发生,这也一直是困扰养殖户的难题^[4]。蓝藻爆发时会在水面形成绿色的水华,造成鱼虾等养殖对象因缺氧浮头甚至泛塘,严重时造成鱼虾死亡,给养殖户带来巨大的经济损失。由于藻类对 Cu^{2+} 敏感,因此常用 $CuSO_4$ 来杀藻^[5],但 Cu^{2+} 具有毒性,易引起鱼类浮头甚至泛塘等,且长期使用会对环境、人类健康造成伤害,藻类也会因产生抗药性而使药效降低^[6]。因而,亟需找到一种新型高效、具有较宽的 pH 使用范围、与其他水处理药剂相容、可生物降解的环境友好型杀菌灭藻剂。

研究针对长江中下游地区循环冷却水系统和水产养殖水体最常见的铜绿微囊藻及小球藻控制难题,选用双十二烷基 γ -双季铵盐杀生剂(CP16)进行杀藻性能及机制研究,考察了投药量及光照条件对杀生剂杀藻效果的影响,并推测其杀藻机理。所研究的 CP16 是一种对称型双季铵盐,其特殊结构使其具有较强的杀生活性,既能实现杀藻的效果,又不会形成生物积累效应^[7]。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 藻种及藻液制备

选用的藻种为铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*) FACHB-905 和小球藻(*Chlorella pyrenoidosa*),其中铜绿微囊藻购自中科院武汉水生生物研究所国家淡水藻种库,小球藻为实验室前期所保存。藻种经活化后,在温度为 28 ℃、光照强度 2 500 lx 及光周期比 12 h : 12 h 的光照培养箱中静置培养 7 d。

藻液培养基选用 BG-11 液体培养基: $NaNO_3$ 1.5 g, K_2HPO_4 0.04 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.075 g, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.036 g, 柠檬酸 0.006 g, 柠檬酸铁铵 0.006 g, EDTA- Na_2 0.001 g, $NaCO_3$ 0.02 g, 微量元素液 1 mL, 蒸馏水 1 000 mL, 调节 pH 至 7.1。

微量元素液: 硼酸 2.86 g, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.86 g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.22 g, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.39 g, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.08 g, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g, 蒸馏水 1 000 mL。

1.1.2 水样配制

含藻水的营养类型按照叶绿素 a (Chla) 的质量浓度, 可分为极贫 ($\rho(\text{Chla}) < 0.5 \text{ mg/m}^3$)、贫 ($0.5 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 1 \text{ mg/m}^3$)、贫中 ($1 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 5 \text{ mg/m}^3$)、中 ($5 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 25 \text{ mg/m}^3$)、中富 ($25 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 50 \text{ mg/m}^3$)、富 ($50 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 500 \text{ mg/m}^3$)、极富 ($\rho(\text{Chla}) \geq 500 \text{ mg/m}^3$) 这 7 类^[8]。

取定量培养至对数生长期的浓藻液, 用预先配制好的 BG-11 培养液稀释至 $50 \text{ mg/m}^3 \leq \rho(\text{Chla}) < 500 \text{ mg/m}^3$ 模拟富营养水, 将 100 mL 藻液分装于若干锥形瓶内, 相同的培养条件下 (温度 30 ℃、光强 2 500 lx、光循环条件) 培养 2 d, 发现均无异常后实验。

1.1.3 杀生剂配制

CP16 原药制备方法: 以十二烷基二甲基叔胺和环氧氯丙烷为原料, 正丙醇的水溶液为溶剂, 通过“一步法”合成双十二烷基 γ -双季铵盐^[7]。

CP16 杀生剂配制方法: 称取 1 g CP16 样品于烧杯中, 加水溶解后转至 100 mL 容量瓶中, 定容至标线, 配成质量浓度为 10 g/L 的溶液, 备用。

1.2 实验方法

1.2.1 杀藻实验

向准备好的含藻水样中, 投加一定量的 CP16 溶液, 留下 1 瓶不加药作为空白对照。投药后定期取样测定各指标, 考察药剂的除藻效果。藻细胞浓度以浊度、420 nm 的分光光度值 (OD_{420}) 和 $\rho(\text{Chla})$ 来表示^[9]。实验藻液的初始信息见表 1。

表 1 实验藻液初始信息

Table 1 Original information of experimental algae liquid

藻液种类	浊度/NTU	OD_{420}	$\rho(\text{Chla})/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
铜绿微囊藻	4.4	0.117	78.9
小球藻	1.12	0.093	119.7

1) CP16 投加量对藻类去除效果的影响

向 100 mL 新鲜藻液中投加 CP16, 使其质量浓度为 0, 5, 8, 10, 12, 15 mg/L, 于温度 30 ℃、光强 2 500 lx、光暗周期 12 h : 12 h 条件下, 在光照培养箱中静置培养, 并定时对藻液进行手动混匀, 同时观察藻液的生长情况, 每天定时取样测定浊度、 OD_{420} 和 $\rho(\text{Chla})$ 。

一般认为在加入除藻剂 15 d 后藻细胞不再增长, 则药效期长, 如加除藻剂 15 d 后藻细胞又开始增长, 则药效期较短^[10], 因而本实验考察 15 d 内不同投药量下藻类生长情况。

2) 光照条件对藻类去除效果的影响

实验设置光暗周期为 0 h : 24 h (全黑暗)、24 h : 0 h (全光照)、12 h : 12 h 这 3 个不同的光照条件, 加入 10 mg/L CP16, 每隔 24 h 取样测定 $\rho(\text{Chla})$ ^[11]。

1.2.2 几种常见杀生剂除藻效果对比实验

分别向 100 mL 含藻水样中加入 10 mg/L 的 CP16 溶液、氧化型杀生剂 701、 CuSO_4 溶液、聚季铵盐 PQAS 溶液, 留一个空白样, 置于温度 30 ℃、光强 2 500 lx、光暗周期 12 h : 12 h 条件下, 在光照培养箱中静置培养, 并定时对藻菌液进行手动混匀, 每天取样测定, 连续测 3 d。

1.2.3 杀藻机理实验

由于 CP16 具有一定的絮凝作用, 为了考察其絮凝作用对杀藻机理的影响, 选用常用絮凝剂聚合氯化铝 (简称为聚铝) 作对照实验。

取 3 瓶 250 mL 准备好的含铜绿微囊藻水样, 分别向其中加入 10 mg/L CP16 溶液和 3 mL 3% 的

聚合氯化铝溶液,留 1 个做空白,比较其杀藻效果,推测杀藻机理。

2 结果与讨论

2.1 投药量对藻类去除效果的影响分析

2.1.1 浊度影响分析

以不加药的空白藻液作平行对比,考察 CP16 投药量为 0, 5, 8, 10, 12, 15 mg/L 时,投药后 1, 3, 7, 11, 15 d 铜绿微囊藻和小球藻藻液浊度的变化情况,如图 1 和图 2 所示。

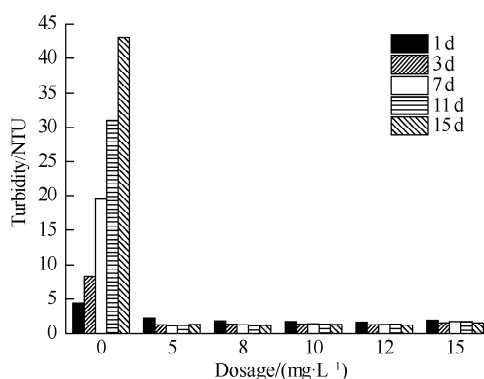


图 1 投药量对铜绿微囊藻液浊度的影响

Fig.1 Effects of dosage on the turbidity of *microcystis aeruginosa*

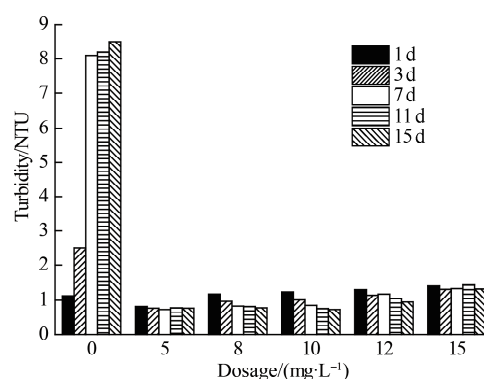


图 2 投药量对小球藻液浊度的影响

Fig.2 Effects of dosage on the turbidity of *chlorella pyrenoidosa*

从图 1 和图 2 可以看出,随着时间的推移,加入不同质量浓度 CP16 后藻液浊度均有不同程度下降,而未加药藻液浊度大幅度增长。2 种不同藻液的浊度最低值均出现在质量浓度为 5 mg/L 投药 7 d 后,其中铜绿微囊藻液浊度由原来的 2.2 NTU 降至 1.08 NTU,浊度去除率为 50.91%;小球藻液浊度由原来的 0.82 NTU 降至 0.73 NTU,浊度去除率为 10.98%。从图 1 和图 2 中可见,反应 3 d 后,浊度变化幅度相对较小,一段时间后不再下降,可能是因为死亡的藻细胞悬浮在水样中,从而会产生一定的浊度^[12]。加药后 15 d,两藻液浊度仍能保持在较低的水平。藻液浊度的高低在一定程度上能反应藻细胞的多少,CP16 对藻液浊度去除具有良好的效果,由此可见,CP16 对藻细胞的生长具有较好的抑制作用^[13]。

2.1.2 OD₄₂₀影响分析

以不加药的空白藻液作平行对比,考察 CP16 投药量为 0, 5, 8, 10, 12, 15 mg/L 时,投药后 1, 3, 7, 11, 15 d 铜绿微囊藻液和小球藻藻液 OD₄₂₀ 的变化情况,如图 3 和图 4 所示。

从图 3 和 4 可以看出,未加药的铜绿微囊藻液和小球藻藻液的 OD₄₂₀ 随着时间的推移均大幅度升高,小球藻液 OD₄₂₀ 在 11 d 时稍有下降,实验时观察藻液呈暗绿色,可能是由于其生长至衰亡期^[14]。加入 CP16 杀生剂 5~15 mg/L,1 d 后,铜绿微囊藻和小球藻藻液的 OD₄₂₀ 均比初始空白样藻液的低,且 15 d 后仍维持在较低值,没有增长的趋势,说明 CP16 对藻细胞的生长具有较好抑制作用,且药效见效快,持续时间长。

2.1.3 叶绿素 a 去除效果分析

Chla 是评价藻类生长情况的重要指标之一,Chla 的去除情况直接反映出除藻效果的好坏^[15],图 5 和图 6 分别为在不同 CP16 投药量下铜绿微囊藻和小球藻液 $\rho(\text{Chla})$ 的变化曲线。

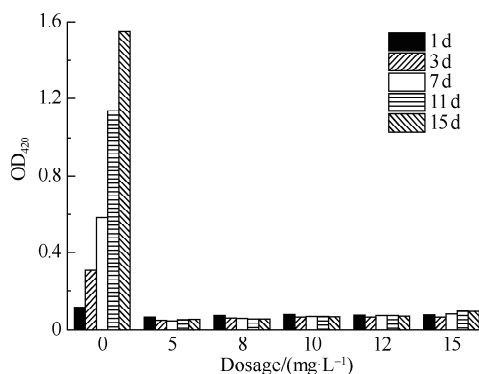
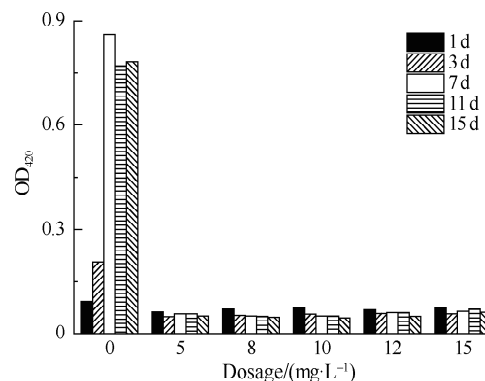
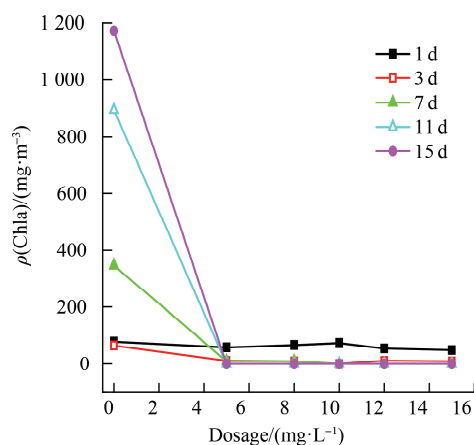
图3 投药量对铜绿微囊藻液 OD₄₂₀ 的影响Fig.3 Effects of dosage on OD₄₂₀ of *microcystis aeruginosa*图4 投药量对小球藻液 OD₄₂₀ 的影响Fig.4 Effects of dosage on OD₄₂₀ of *chlorella pyrenoidosa*

图5 投药量对铜绿微囊藻叶绿素 a 的影响

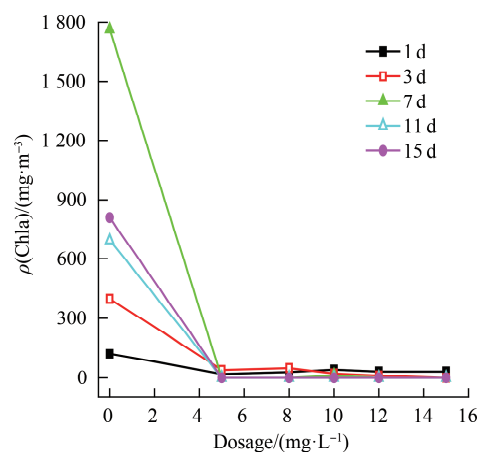
Fig.5 Effects of dosage on Chla content of *microcystis aeruginosa*

图6 投药量对小球藻叶绿素 a 的影响

Fig.6 Effects of dosage on Chla content of *chlorella pyrenoidosa*

从图5可以看出,铜绿微囊藻液初始 $\rho(\text{Chla})$ 为 78.9 mg/m^3 ,加入 5 mg/L CP16 杀生剂1 d后即降至 23.18 mg/m^3 ,3 d后加有 10 mg/L CP16 杀生剂的铜绿微囊藻的 $\rho(\text{Chla})$ 降至 0 mg/m^3 ,Chla去除率达100%,而未加药的铜绿微囊藻 $\rho(\text{Chla})$ 一直呈大幅上升趋势。

从图6可以看出,小球藻液初始 $\rho(\text{Chla})$ 为 119.7 mg/m^3 ,加入 5 mg/L CP16 杀生剂1 d后即降至 19.06 mg/m^3 ,3 d后加有 15 mg/L CP16 杀生剂的小球藻的 $\rho(\text{Chla})$ 降至 0 mg/m^3 ,Chla去除率达100%。而投药量为 8 mg/L 时,7 d后Chla去除率才达到100%,可见CP16投药量越大,其对Chla去除越快。未加药的小球藻的 $\rho(\text{Chla})$ 与加入CP16的藻液相比增长较快,但11 d时有所下降,可能是因为小球藻逐渐生长至衰亡期^[16]。

综合图5和图6,5~15 mg/L的CP16溶液对铜绿微囊藻和小球藻的Chla的生长均具有明显抑制作用,其对Chla的去除率高达100%,且15 d内没有增长的趋势,说明该杀生剂对藻类的生长具有较好的抑制作用。

2.2 光照条件对藻类去除效果的影响分析

光照条件对藻类的生长具有较大的影响^[17],因而本研究设置光暗周期为0 h:24 h(全黑暗)、24 h:0 h(全光照)、12 h:12 h(光循环)3个不同光照条件,分别测定加药量为 5 mg/L 时铜绿微囊藻和小球藻藻液的 $\rho(\text{Chla})$ 变化情况,如图7和图8所示。

分析图 7 和 8 可以得出,未加 CP16 时,12 h : 12 h (光循环) 条件下,由于其与自然生长条件相似,铜绿微囊藻液和小球藻液的 $\rho(\text{Chla})$ 随着时间增长总体均呈上升趋势,且增长较快;24 h : 0 h (全光照) 条件下 $\rho(\text{Chla})$ 增长速度与光循环条件下相比较为缓慢;0 h : 24 h (全黑暗) 条件下, $\rho(\text{Chla})$ 几乎不变,甚至有所下降。而加入 5 mg/L CP16 后,3 种不同光照条件下铜绿微囊藻液和小球藻液的 $\rho(\text{Chla})$ 几乎没有增长趋势,其中,光循环和全光照条件下,铜绿微囊藻液的 Chla 含量在加药 3 d 后均能降至 0.1 mg/m³,其对 Chla 的去除率达 99%,此时,全黑暗条件下的 $\rho(\text{Chla})$ 仍为 28.44 mg/m³,去除率仅为 18.56%;小球藻液的 $\rho(\text{Chla})$ 在加药 6 d 后均能降至 0 mg/m³,其对 Chla 的去除率达 100%,此时,全黑暗条件下的 $\rho(\text{Chla})$ 仍为 40.28 mg/m³,去除率仅为 76.53%。可见,全光照、光循环条件下与全黑暗条件下相比,全光照和光循环条件下 CP16 对藻类 Chla 生长的抑制效果较为明显。

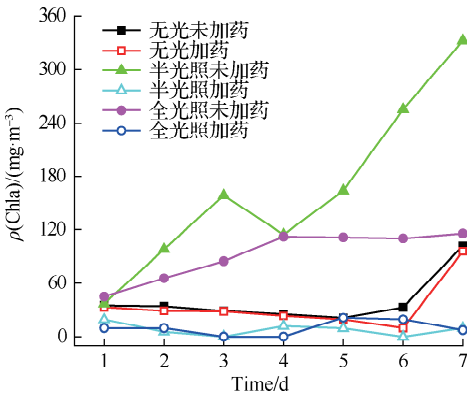


图 7 光照条件对 CP16 去除铜绿微囊藻效果的影响
Fig.7 Influence of light conditions on the effects of CP16 removing *microcystis aeruginosa*

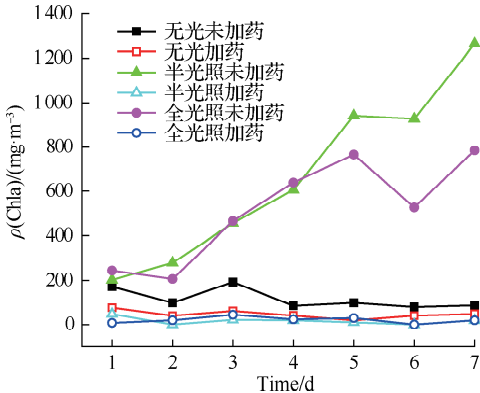


图 8 光照条件对 CP16 去除小球藻效果的影响
Fig.8 Influence of light conditions on the effects of CP16 removing *chlorella pyrenoidosa*

2.3 CP16 与常用杀生剂的杀藻效果比较分析

本实验比较 CP16 与几种常用杀生剂的杀藻效果,分别向 100 mL 含藻水样中加入 10 mg/L CP16、氧化型杀生剂 701、CuSO₄ 溶液、聚季铵盐 (PQAS) 溶液,每天取样测定 $\rho(\text{Chla})$ ^[18],其具体结果见表 2 和表 3。

从表 2 中铜绿微囊藻 $\rho(\text{Chla})$ 的变化情况可以看出,未加药的藻样,其 $\rho(\text{Chla})$ 呈大幅增长,3 d 内即增至原来的 2.76 倍。加入 CP16、氧化型杀生剂 701 和 CuSO₄ 后的藻样 $\rho(\text{Chla})$ 均不再增长,其中加入 CP16 的藻样 $\rho(\text{Chla})$ 呈下降趋势,氧化型杀生剂 701 在 1 d 内即将铜绿微囊藻全部杀死;加入 PQAS 的藻样 Chla 呈增长趋势,但与空白样相比,较为缓慢,说明其对铜绿微囊藻的生长也有一定的抑制作用。比较这 4 种杀生剂的杀藻效果,不难发现,氧化型杀生剂 701 对铜绿微囊藻的杀藻性能最强^[19],CP16 次之,CuSO₄ 对铜绿微囊藻的抑制作用较慢。

从表 3 中小球藻 $\rho(\text{Chla})$ 的变化情况同样可以看

表 2 不同杀生剂对铜绿微囊藻的去除效果

Table 2 Effects of different biocides killing *microcystis aeruginosa* mg · m⁻³

时间/d	$\rho(\text{Chla})$				
	空白	CP16	杀生剂 701	CuSO ₄	PQAS
0	21.12	21.12	21.12	21.12	21.12
1	23.28	11.64	0	21.12	23.28
2	32.86	11.64	0	21.12	23.28
3	58.20	9.480	0	9.480	44.40

表 3 不同杀生剂对小球藻的去除效果

Table 3 Effects of different biocides killing *chlorella pyrenoidosa* mg · m⁻³

时间/d	$\rho(\text{Chla})$				
	空白	CP16	杀生剂 701	CuSO ₄	PQAS
0	140.82	140.82	140.82	140.82	140.82
1	154.52	11.64	21.12	148.34	107.96
2	329.18	11.64	11.64	86.84	129.28
3	302.76	0	0	86.84	96.42

出,未加药的藻样,其 $\rho(\text{Chla})$ 呈大幅增长,3 d 内即增至原来的 2.15 倍。加入相同质量浓度的 CP16、氧化型杀生剂 701、 CuSO_4 和 PQAS 后^[20],小球藻样中 Chla 的生长均受到了不同程度的抑制。其中,CP16 的抑制作用最为明显,加药 1 d 后,小球藻样的 $\rho(\text{Chla})$ 即从 140.82 mg/m^3 降至 11.64 mg/m^3 ,杀藻率达 91.73%,第 3 d 时,其对小球藻的杀藻率达 100%;氧化型杀生剂 701 次之,其在加药 1 d 后,杀藻率为 85.00%,第 3 d 时其杀藻率也能达到 100%; CuSO_4 和聚季铵盐 PQAS 对小球藻的生长抑制较为缓慢。

比较表 2、表 3 可以看出,不同药剂对不同藻类生长的抑制效果不同,因而在选择杀藻剂的时候需根据水体主要含藻情况而定。CP16 对铜绿微囊藻和小球藻均表现出良好的杀藻性能。

2.4 杀藻机理分析

经红外光谱和核磁共振波谱分析,CP16 具有如图 9 所示的分子结构^[7],其杀藻机理主要包括絮凝、吸附、毒性作用 3 个方面。

本研究的 CP16 为对称型阳离子双季铵盐,具有水溶性聚季铵盐特性^[21],以网捕、吸附架桥的方式絮凝并杀死藻细胞,此外絮状藻细胞残体团会沉淀至水底,使其缺少阳光和氧气而抑制其生长繁殖^[22]。为了考察其絮凝作用对杀藻机理的影响,本研究选用常用絮凝剂聚合氯化铝作对照实验,取 3 瓶 250 mL 培养至对数生长期的铜绿微囊藻水样,分别向其中加入 10 mg/L CP16 溶液和 3 mL 3% 的聚合氯化铝溶液,留 1 个做空白,其生长状况如图 10 所示。

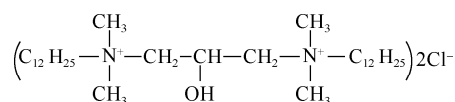


图 9 CP16 的分子结构

Fig.9 Molecular structure of CP16

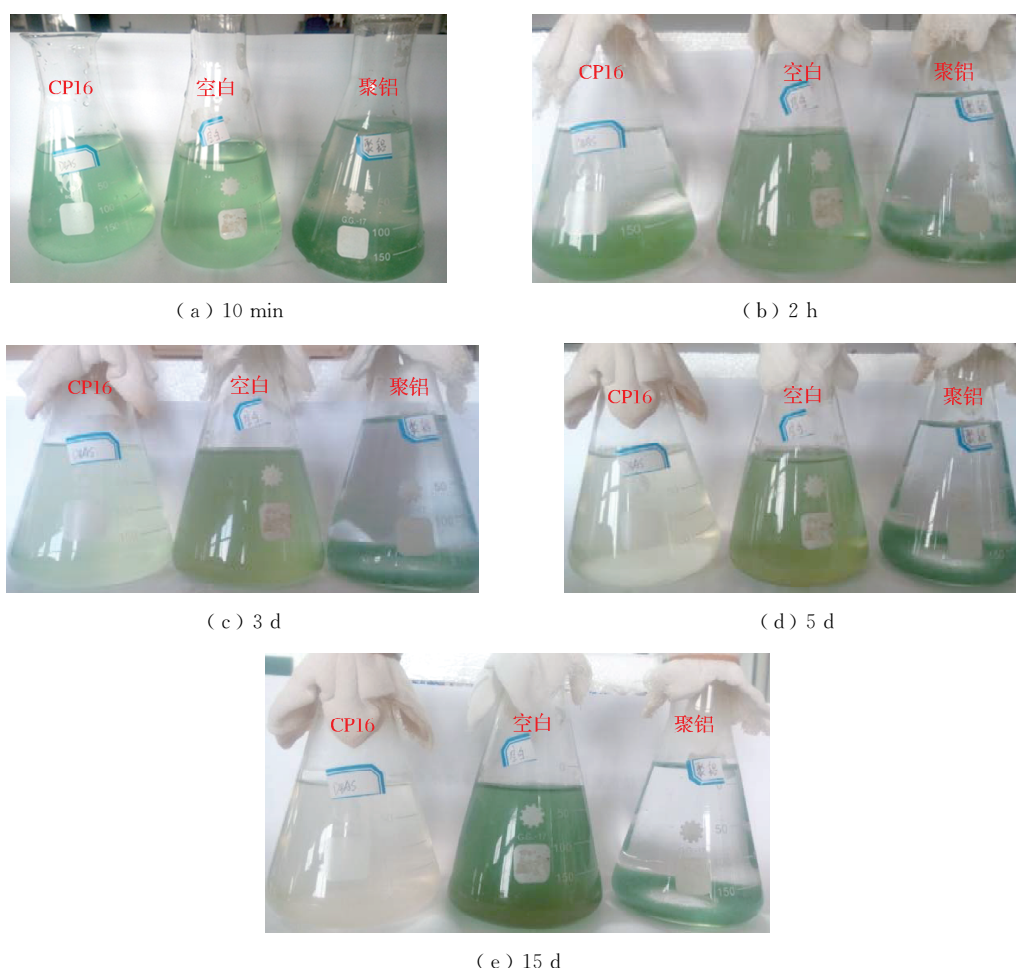


图 10 加 CP16 和聚合氯化铝后铜绿微囊藻的生长情况

Fig.10 Growth of *microcystis aeruginosa* after dosing CP16 and poly aluminum

从图 10 中可以看出,加入聚合氯化铝 10 min 后,含藻水样中即出现明显的沉淀,加 CP16 的藻样中絮凝沉淀不明显;但 2 h 后,2 种加药藻样中藻细胞均絮凝沉淀至锥形瓶底部,沉淀后的藻细胞絮状团均仍呈现绿色,说明此时藻细胞未被杀死;3 d 后,加 CP16 的藻样明显变黄,呈淡绿色,说明部分藻细胞已经死亡,而加聚合氯化铝的藻样中沉淀的藻细胞絮状团仍呈绿色;5 d 后,加 CP16 的藻样中几乎看不到绿色;15 d 后,仍然不变,说明死亡的藻细胞没有复活的迹象,而加聚合氯化铝的藻样中藻细胞絮状团仍呈绿色,与加药初期相比几乎没有变化。与此同时,空白藻样明显变绿,说明加入聚合氯化铝絮凝剂后,藻细胞数量没有明显变化,进一步表明,仅仅依靠絮凝作用,不能将藻细胞杀死,但可以抑制其生长繁殖^[23]。

由图 10 中 CP16 与絮凝剂聚合氯化铝的对比可以看出,絮凝作用只能抑制藻细胞的生长繁殖,而不能将藻类杀死,因而其毒性作用对藻细胞的杀灭发挥了重要作用^[24]。杀生剂吸附到藻细胞表面后,破坏细胞壁,改变细胞膜的通透性,导致胞内物质泄漏,同时其分子中的疏水基— $C_{12}H_{25}$ 与亲水基 N^+ 能分别深入藻细胞膜内,使其变性而死亡^[25]。

3 结 论

1) 不同质量浓度的 CP16 杀生剂对铜绿微囊藻和小球藻的生长都有不同程度抑制作用,当 CP16 投加量为 5 mg/L 时,铜绿微囊藻和小球藻浊度在第 7 d 时能达到最低值,去除率分别为 50.91% 和 10.98%;当投加量为 5~15 mg/L 时,1 d 后,铜绿微囊藻和小球藻藻液的 OD_{420} 值均比初始空白样藻液的低,2 种藻类的浊度与 OD_{420} 值在 15 d 时均能维持在较低值,且没有增长的趋势;CP16 对铜绿微囊藻和小球藻的 Chla 去除率可高达 100%,说明 CP16 对藻类的生长具有较好的抑制作用。

2) 光照条件对 CP16 杀藻效果有一定的影响,全光照、光循环条件下,加入质量浓度为 5 mg/L 的 CP16 对铜绿微囊藻和小球藻生长的抑制效果较好,去除率可分别达 99% 和 100%;全黑暗条件下 CP16 对藻类生长的抑制效果较差,对铜绿微囊藻的去除率仅为 18.56%,对小球藻的去除率仅为 76.53%。

3) CP16 为对称型阳离子双季铵盐,具有水溶性聚季铵盐特性,以网捕、吸附架桥的方式絮凝并杀死藻细胞,此外絮状藻细胞残体团会沉淀至水底,使其缺少阳光和氧气而抑制其生长繁殖。除此之外,杀生剂吸附到藻细胞表面后,破坏细胞壁,改变细胞膜的通透性,导致胞内物质泄漏,同时其分子中的疏水基— $C_{12}H_{25}$ 与亲水基 N^+ 能分别深入藻细胞膜内,使其变性而死亡。

参考文献:

- [1] 马涛. 循环冷却水水质条件对生物粘性性质及控制的影响研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2010.
- [2] HU S K, JIA X J, GAO H F. Optimization of the number of multiple pumps running simultaneously in open cycle cooling water system in power plant[J]. Energy Procedia, 2012, 17: 1161-1168.
- [3] 张玉福, 李荫才, 曾寿如, 等. 冷却水系统杀生剂防止藻类污染的试验研究[J]. 湖南电力技术, 1994, 14(5): 1-5.
- [4] ZHOU Q, CHEN T, HAN S Q. Characteristics of bacterial communities in cyanobacteria-blooming aquaculture wastewater influenced by the phytoremediation with water hyacinth[J]. Water, 2017, 9(12): 956.
- [5] 乔顺风, 刘恒义, 刘俊强, 等. 养殖水体蓝藻水华的产生与防治[J]. 河北渔业, 2003(5): 34-35, 38.
- [6] 吕启忠, 张可欣, 牛玉香. 用硫酸铜及改变水的 pH 值去除水中藻类[J]. 中国给水排水, 2000, 16(5): 49-50.
- [7] 陈萍, 李文昱, 姚立荣, 等. 双十二烷基 γ -双季铵盐杀菌剂的制备及其性能[J]. 过程工程学报, 2015, 15(3): 506-510.
- [8] 况琪军, 马沛明, 胡征宇, 等. 湖泊富营养化的藻类生物学评价与治理研究进展[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(2):

- 87-91.
- [9] 瞿唯钢, 魏方林, 刘梅凤, 等. 藻类生长抑制试验中藻细胞计数方法比较[J]. 农药, 2013, 52(7): 497-502.
- [10] 李星, 赵亮, 杨艳玲. 锰铜复合除藻剂灭活铜绿微囊藻效能研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(10): 910-913.
- [11] 王祎哲, 姚奕炯, 王梓懿, 等. 光照对纤维裸藻生长及光合色素含量影响的研究[J]. 水产科学, 2021, 40(2): 179-187.
- [12] 湛丽斌. 电催化氧化杀藻和去除藻毒素的效果研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.
- [13] 陈晨, 马晓雁, 李军, 等. 水中典型致臭藻类培养浓度与吸光度、浊度关系探讨[J]. 四川环境, 2010, 29(4): 31-34.
- [14] 孟泽婧, 李玉成, 吴涓, 等. 巢湖蓝藻衰亡过程中颜色及形态变化的室内模拟研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(17): 10348-10352.
- [15] 张恒, 赵倩, 陈娟娟, 等. 漂浮型和定生型铜藻中色素的液质联用分析[J]. 核农学报, 2019, 33(6): 1173-1180.
- [16] 马金华. 链状亚历山大藻衰亡时期的生理与分子调控研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [17] 孙文良, 于慧媛, 吴江, 等. 溶洞中抑制藻类生长的类日光光源设计[J]. 大连工业大学学报, 2018, 37(6): 508-510.
- [18] 贾晓磊. 杀生剂在工业循环水处理方面的研究与应用核心分析[J]. 信息化建设, 2016(2): 241.
- [19] 何婷婷, 周祯, 王玥, 等. 二氧化氯杀生剂在油田水和循环冷却水中的应用[J]. 广东化工, 2013, 40(9): 91-92.
- [20] 李俊, 张勇杰, 李运玲, 等. 季铵盐杀菌剂的现状与发展趋势[J]. 日用化学品科学, 2015, 38(9): 32-35, 39.
- [21] 秦蓓. 新型双季铵盐杀菌剂的合成及其杀菌性能研究[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1550-1552.
- [22] 仝驰, 董良飞, 李迎春, 等. 铝改性凹凸棒石黏土除藻性能及机理[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(2): 19-27.
- [23] 张凤娥, 相金钢, 陈冬, 等. 改性复合钛基混凝剂制备及其除藻性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(1): 25-32.
- [24] 陈冬, 张凤娥, 相金钢, 等. 氨基嫁接复合高岭土对含铜废水吸附性能研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(2): 28-37.
- [25] NEGM N A, TAWFIK S M, ABD-ELAAL A A. Synthesis, characterization and biological activity of colloidal silver nanoparticles stabilized by gemini anionic surfactants[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1051-1057.

(责任编辑: 谭晓荷)