

有机胍用作海生物抑制剂的性能评价

潘旭东, 左 鹏, 杨 喻, 康宏磊

(中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131)

[摘要] 有机胍化合物的杀菌性能优异,但在海生物抑制领域少有探讨。研究了有机胍杀菌剂对污损海生物的抑制性能及对海洋生物的毒理效应,结果表明:有机胍使用质量浓度为 10 mg/L 时对污损海生物的抑制率可达 95% 以上,同时,有机胍的 96 h-LC₅₀(实验 96 h 海生物死亡 50% 时)样品的质量浓度为 76.17 mg/L,对海域生物影响较小,用作海生物抑制剂的性能优异。

[关键词] 有机胍;海生物;杀生剂

[中图分类号] TQ085+.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0140-03

Performance evaluation of organic guanidine as marine organisms' inhibitor

PAN Xudong, ZUO Peng, YANG Yu, KANG Honglei

(CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: Organic guanidine compounds have excellent bactericidal properties, but they are rarely studied in the field of marine organisms inhibition. The inhibition performance of organic guanidine bactericide on polluted marine organisms and its toxicological effect on marine organisms were investigated. The results showed that the inhibition rate of organic guanidine on polluted marine organisms could reach more than 95% when the concentration of organic guanidine was 10 mg/L. At the same time, the 96 h-LC₅₀ (50% of marine organisms died in 96 h test time) of organic guanidine was 76.17 mg/L, which had little impact on marine organisms. It had excellent performance as a marine organism's inhibitor.

Key words: organic guanidine; marine organisms; biocide

我国属于淡水资源紧缺的国家,而工业用水占城市淡水资源消耗的 70% 以上,因此为了缓解滨海城市淡水资源短缺的问题,经常采用海水冷却水系统^[1]:工业系统中,海水冷却分为一次直接冷却和循环冷却,海水取用过程中面临的突出问题包括海生物的污损问题、高盐海水的腐蚀及结垢问题等,其中有效解决海生物对用水设备的污损是海水冷却技术面临的首要问题。目前,海生物控制技术以物理、化学方法相结合为主:物理方法主要是通过机械清除和物理过滤(旋转滤网);化学方法主要是指投加海生物抑制剂,包括氯类杀生剂配合非氧化型杀生剂(季铵盐、聚铵盐等)的使用^[2-3]。

有机胍类化合物的杀菌性能优异,且兼具良好的环境友好性、稳定性,因此近些年来广泛应用于日化、

水产的消毒杀菌,但在海生物抑制领域少有探讨。市面上的有机胍类产品主要包括聚六亚甲基胍、十二烷基胍等,其杀菌机理:有机胍聚合物分子的官能团呈正电性,而水中的细菌、病毒细胞多携带负电荷,有机胍吸附于微生物表面后抑制了细菌、病毒的分裂,使其丧失繁殖能力,从而起到抑制杀菌的作用。

为探讨有机胍在海生物控制领域应用的可能性,笔者对有机胍的海生物抑制性能和生物毒理效应进行了评价。

1 有机胍对污损海生物抑制性能评价

为考察有机胍杀菌剂对污损海生物的抑制性能,在某海水直冷电厂对比现有试剂进行了中试评价实验。

1.1 实验材料

有机胍杀菌剂:主要成分为聚六亚甲基盐氨酸胍

复配物(质量分数25%),自有产品;聚季铵盐(质量分数40%):该电厂所使用的海生物抑制剂取自现场加药间;漂液(NaClO ,有效氯 $>10\%$):工业品,取自现场加药间;污损海生物:海蛤,取自某海水直冷电厂取水口的旋转滤网;新鲜海水:取自海水提升泵。

1.2 实验设备

海生物监测箱(10 L)、增氧机、循环水泵、移液枪、pH计等。

1.3 实验方法

将一定数量(100只)海蛤置于海生物监测箱中(装水10 L),加入一定浓度的不同试剂,并维持48 h,药剂接触期间每24 h更换一次新鲜水,药剂浓度不变;药剂接触结束后的观察期间(48 h之后),每24 h更换一次新鲜海水(药剂投加浓度和接触时间模拟现场实际投加方式制定)。整个过程保持增氧机鼓泡增氧和循环水泵循环状态,同时做不加药的空白对照实验。

实验期间,持续记录海蛤的生存状态,并统计累积死亡率。通过观察海蛤的足丝状态,计算抑制率,评价海生物杀生剂的抑制效果。抑制率的计算公式如下:抑制率($\%$)=(空白中出足丝个体数-试样中出足丝个体数)/试样个体总数 $\times 100\%$ 。

实验编组情况见表1。

表1 实验编组情况

Table 1 Experimental marshalling

序号	药剂	加药质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	空白	0
2	NaClO	10
3	聚季铵盐	10
4	有机胍+聚季铵盐	5+5
5	有机胍	10
6	NaClO +聚季铵盐	5+5
7	NaClO +有机胍	5+5

1.4 实验结果

1.4.1 海生物杀生剂对海蛤的杀灭率情况统计

海生物杀生剂对海蛤的杀灭情况见图1。

由图1可知,药剂接触48 h后,海蛤的死亡率开始明显上升,72~96 h间达到峰值,其中有机胍单独使用的编组(5#)杀灭率最高42%,其次为有机胍与次氯酸钠配合使用的编组(7#)38%,两组均优于聚季铵盐和次氯酸钠配合使用(6#)的杀灭率25%。

1.4.2 海生物杀生剂的抑制率实验结果

海生物杀生剂的抑制率实验结果见图2。

由图2可知,各实验编组在投加药剂后6~24 h,

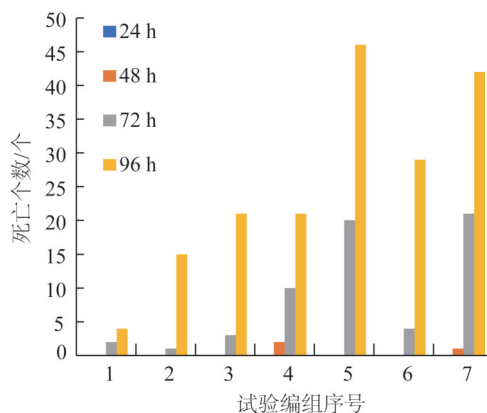


图1 海生物杀生剂对海蛤的杀灭情况

Fig. 1 Killing of small clam by marine biocides

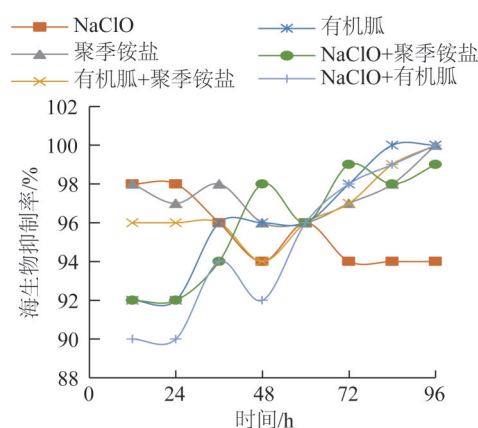


图2 海生物杀生剂的抑制率实验结果

Fig. 2 Test results of inhibition rate of marine biocide

绝大部分个体处于闭合惰性状态,但仍有活体爬痕出现;48 h后,绝大部分个体处于闭合惰性状态,基本无爬痕出现,出足丝情况也减少;72 h后,基本无个体出足丝情况。实验结果表明:48 h后,各编组试剂对海蛤的抑制率均达到92%以上,而有机胍盐对海蛤的抑制率达到95%以上,优于其他实验编组。

2 有机胍对海洋生物的影响评价实验

在一定实验浓度下检测有机胍杀菌剂对海生物毒理效应,以判断使用有机胍后对海洋生物的影响。

2.1 实验材料

试剂:有机胍杀菌剂,主要成分为聚六亚甲基盐胍复配物(质量分数25%),自有产品。

受试生物:菲律宾帘蛤(*Ruditapes philippinarum*),双壳贝类营滤食性生活,代谢率低,对海洋环境中污染物有很强富集作用,常被作为海洋环境污染的指示生物。

实验用水:采自天津渤海湾,盐度为 $(3\pm 0.01)\%$, pH为7.88,经沉淀和筛绢过滤分别去除过量的泥沙和大个体生物。

2.2 实验设备

采用饲养缸(400 mm×450 mm×300 mm的玻璃缸),每缸设置独立的通氧装置。

2.3 实验条件

温度为 $18\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ (室温),pH为7.5~8.5,光照周期($L:D$)=12 h:12 h,光照强度为3 000~10 000 Lx,实验持续时间为96 h。

2.4 实验方法

2.4.1 贝类的驯化

实验所用的菲律宾帘蛤清洗干净后按照实验条件进行驯化5 d。驯养密度:每缸80只,每天更换新鲜海水,温度 $(18\pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$,盐度 $(3\pm 0.01)\%$,pH为7.5~8.0,溶氧 $\geq 60\%$,光照周期($L:D$)=12 h:12 h,光照强度为3 000 Lx。实验开始前24 h停止喂食。选择健康、反应灵敏的蛤仔随机分组,实验个体长为 $(2.5\pm 0.2)\text{ cm}$ 。

2.4.2 梯度设计

实验设计6个梯度(10 mg/L、25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、空白对照组),每个实验浓度设置3个平行。将驯化后帘蛤分成6组,每组60只,暴露于不同浓度的杀生剂样品水溶液中96 h,持续鼓泡通氧,实验过程不投饵,每天换水50%。在5 h、24 h、48 h、72 h和96 h时分别记录菲律宾帘蛤的状态和死亡数,确定实验96 h菲律宾帘蛤死亡50%的样品浓度,用96 h- LC_{50} 表示。

2.4.3 贝类的死亡判定

帘蛤拿出后,轻微触碰后两侧壳体不能马上闭合,斧足异常伸展于体外,外套膜萎缩。

2.5 实验结果

有机胍使用浓度对贝类死亡率影响见图3。

由图3可知,在试剂质量浓度 $< 100\text{ mg/L}$ 的处理组,24 h蛤仔活动与对照组一样,无明显异常,斧足伸缩自如,水管喷水较活跃。24 h后个别蛤仔进出水管较少伸出,滤食活动基本停止,死亡率逐渐升高。

运用SPSS25.0分析得出在有机胍杀菌剂暴露下菲律宾帘蛤的96 h- LC_{50} 为76.17 mg/L,其95%可信区间为43.63~108.71 mg/L。有机胍杀菌剂浓度与菲律宾帘蛤96 h的回归曲线 $y=-196.467x-22.06$ 。

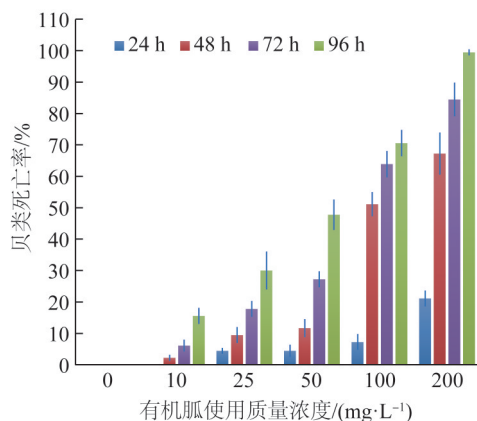


图3 有机胍使用浓度对贝类死亡率影响

Fig. 3 Effect of organic guanidine concentration on shellfish mortality

3 结果与讨论

(1)有机胍杀菌剂在使用质量浓度为10 mg/L时对海蛤的杀灭率为45%,同时抑制率达到95%以上,对比现场使用的聚季铵盐类和次氯酸钠杀生剂,效果更优。

(2)生物毒性实验结果表明:菲律宾帘蛤在质量浓度为10 mg/L有机胍杀菌剂的海水中暴露24 h死亡率为0,其96 h- LC_{50} 为76.17 mg/L,而有机胍的使用质量浓度仅为10 mg/L,排放后经扩散及降解浓度持续降低,且停留时间较短。因此,有机胍用作海生物抑制剂对自然海域生物影响较小。

综上,有机胍杀菌剂对污损海生物具有良好的抑制性能,同时对海域环境影响较小,可以用于海水冷却系统的污损海生物控制。

参考文献

- [1] 李亚红.我国海水冷却技术的应用现状及发展应对策略[J].应用化工,2017,46(12):2431-2434.
LI Yahong. Application-status and developing countermeasures of seawater cooling technology in China[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(12): 2431-2434.
- [2] 侯纯扬,武杰,赵楠,等.海水直流冷却水系统金属腐蚀、污损生物附着及其对策[J].海洋技术,2002,21(4):41-45.
HOU Chunyang, WU Jie, ZHAO Nan, et al. Analysis of and counter-measures on the corrosion and biofouling deposit in the seawater once-through cooling system[J]. Ocean Technology, 2002, 21(4): 41-45.
- [3] 钟云泰.海水循环冷却系统海生物污染的控制[J].华东电力,2004,32(8):30-33.
ZHONG Yuntai. Control of marine creature fouling in sea water circulating cooling system[J]. East China Electric Power, 2004, 32(8): 30-33.

[作者简介] 潘旭东(1983—),高级工程师。E-mail:pxdongs@sina.com。
[收稿日期] 2022-03-20(修改稿)