



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105555140 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201480037195. 5 *A01N 25/10*(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 07. 03 *A01N 25/16*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *A01N 25/34*(2006. 01)

227343 2013. 07. 04 IL *A01P 7/00*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *A01P 1/00*(2006. 01)

2015. 12. 28 *A01P 13/00*(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2014/050602 2014. 07. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/001563 EN 2015. 01. 08

(71) 申请人 沙柯德微生物解决方案公司

地址 以色列特拉维夫

(72) 发明人 S·博朗 M·哈雷尔

(74) 专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所

(普通合伙) 33239

代理人 郑洪成

(51) Int. Cl.

A01N 59/00(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

A01N 25/08(2006. 01)

权利要求书3页 说明书17页 附图4页

(54) 发明名称

控制水表面栖息害虫的方法

(57) 摘要

本发明公开了用于控制水生系统中表面栖息害虫(特别是蓝细菌和有害水华(HAB))的方法,该方法包括使所述的漂浮组合物在所述的水生系统的表面上扩散,其中所述的漂浮组合物包含水消毒剂(优选为氧化化合物)和浮选剂。本发明进一步涉及多种组合物以及它们的制备和使用方法。

1. 一种用于控制水生系统中表面栖息害虫的方法,该方法包括:
 - a. 获得组合物,其包含至少一种水消毒剂和至少一种浮选剂,其中所述的浮选剂为释放活性试剂的化合物;以及
 - b. 在减少、抑制或消除所述的害虫在所述的水生系统中生长的条件下,使用所述的组合物处理所述的水生系统。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述的至少一种水消毒剂为氧化水消毒剂。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述的至少一种水消毒剂选自释放氯的试剂、释放溴的试剂、过氧化物基化合物、铜盐、铝盐和它们的任意组合。
4. 权利要求3所述的方法,其中所述的水消毒剂为次氯酸钙或二氯异氰尿酸钠(NaDCC)。
5. 权利要求1至4的任意一项所述的方法,其中所述的浮选剂选自纤维素衍生物、地面植物生物质、饱和烃、树脂材料、泡沫以及天然或合成乳胶。
6. 权利要求5所述的方法,其中所述的浮选剂为木屑。
7. 权利要求5所述的方法,其中所述的浮选剂为石蜡。
8. 权利要求5所述的方法,其中所述的浮选剂为松香。
9. 权利要求5所述的方法,其中所述的浮选剂为挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。
10. 权利要求5所述的方法,其中所述的浮选剂为硅树脂泡沫。
11. 根据之前权利要求的任意一项所述的方法,其中所述的至少一种水消毒剂的量为总组合物的大约10w/w%、大约20w/w%、大约30w/w%、大约40w/w%、大约50w/w%或者更高。
12. 权利要求1至5的任意一项所述的方法,其中所述的组合物为颗粒、粒子、碎片、粉末、小球、药丸、溶液或它们的组合形式。
13. 根据之前权利要求的任意一项所述的方法,其中所述的害虫的生长选自蓝细菌生长、藻类生长、微生物生长、浮游生物生长和水表面栖息昆虫。
14. 根据之前权利要求的任意一项所述的方法,其中所述的处理是根据所述的水生系统中有害水华的检测来进行的。
15. 权利要求14所述的方法,其中所述的处理是在所述的水华发生开始时实施的。
16. 根据权利要求1-13的任意一项所述的方法,其中所述的处理是在检测所述的害虫生长时实施的。
17. 权利要求1所述的方法,其中所述的害虫为蓝细菌,并且其中所述的消毒剂以所述的活性试剂的浓度为大约0.005g/m²至大约50g/m²、或者大约0.5ppm至大约50ppm而给予的。
18. 权利要求17所述的方法,其中所述的处理使得在每次处理后的0.5小时、1小时、2小时、3小时、24小时或更长的时间内在所述的水中测量得到痕量的活性化合物。
19. 权利要求18所述的方法,其中所述的痕量的活性化合物不超过3ppm,其是在每次处理后的24小时或更长的时间内测量的。
20. 权利要求1所述的方法,其中所述的害虫为水表面栖息昆虫,并且其中给予浓度为大约50ppm至大约1000ppm的所述的消毒剂。
21. 权利要求20所述的方法,其中所述的表面栖息昆虫为库蚊属的物种、伊蚊属的物种、按蚊属的物种或咬蚊属的物种。

22. 权利要求20或权利要求21所述的方法,其中所述的消毒剂作为杀卵剂。
23. 权利要求1所述的方法,其中所述的处理步骤包括单一、双重或多重给予所述的水消毒剂。
24. 权利要求20所述的方法,其中所述的处理步骤每天3次、每天2次、每天1次、每周1次、每2周1次、每3周1次、每月1次或者以更长的时间间隔实施。
25. 权利要求21所述的方法,其中在1天、2天、3天、4天、5天或更长的时间内,每天1次或每天2次实施所述的处理步骤。
26. 权利要求23所述的方法,其中所述的双重或多重给予是使用相同的或不同的消毒剂。
27. 权利要求1所述的方法,其中所述的处理是通过人工或机械除尘机或者通过例如由船或飞机散布液体溶液而实施的。
28. 一种用于控制水生系统中表面栖息害虫的组合物,该组合物包含至少一种水消毒剂和至少一种浮选剂,其中所述的水消毒剂为释放活性试剂的化合物。
29. 权利要求28所述的组合物,其中所述的至少一种水消毒剂为氧化水消毒剂。
30. 权利要求28所述的组合物,其中所述的至少一种水消毒剂选自释放氯的试剂、释放溴的试剂、过氧化物基化合物、铜盐、铝盐和它们的任意组合。
31. 权利要求30所述的组合物,其中所述的水消毒剂为次氯酸钙或NaDCC。
32. 权利要求28-31的任意一项所述的组合物,其中所述的浮选剂选自纤维素衍生物、地面植物生物质、饱和烃、树脂材料、泡沫以及天然或合成乳胶。
33. 权利要求32所述的组合物,其中所述的浮选剂为木屑。
34. 权利要求32所述的组合物,其中所述的浮选剂为石蜡。
35. 权利要求32所述的组合物,其中所述的浮选剂为松香。
36. 权利要求32所述的组合物,其中所述的浮选剂为挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。
37. 权利要求32所述的组合物,其中所述的浮选剂为硅树脂泡沫。
38. 权利要求28-37的任意一项所述的组合物,其中所述的至少一种水消毒剂的量为总组合物的大约10w/w%、大约20w/w%、大约30w/w%、大约40w/w%、大约50w/w%或者更高。
39. 权利要求28-38的任意一项所述的组合物,其中所述的组合物为颗粒、粒子、碎片、粉末、小球、药丸或溶液。
40. 权利要求28-39的任意一项所述的组合物,其中所述的害虫的生长选自蓝细菌生长、藻类生长、微生物生长、浮游生物生长和水表面栖息昆虫。
41. 权利要求28-40的任意一项所述的组合物,其中所述的组合物是根据所述的水生系统中有害水华的检测来进行的。
42. 权利要求41所述的组合物,其中所述的组合物是在所述的水华发生开始时实施的。
43. 权利要求28-40的任意一项所述的组合物,其中所述的处理是在检测所述的害虫生长时实施的。
44. 权利要求28所述的组合物,其中所述的害虫为蓝细菌,并且其中所述的消毒剂以所述的活性试剂的浓度为大约0.005g/m²至大约50g/m²、或者大约0.5ppm至大约50ppm而给予的。
45. 权利要求44所述的组合物,其中向所述的水生系统中给予所述的组合物使得在每

次处理后的0.5小时、1小时、2小时、3小时、24小时或更长的时间内在所述的水中测量得到痕量的活性化合物。

46. 权利要求45所述的组合物,其中所述的痕量的活性化合物不超过3ppm,其是在每次处理后的24小时或更长的时间内测量的。

47. 权利要求28所述的组合物,其中所述的害虫为水表面栖息昆虫,并且其中给予浓度为大约50ppm至大约1000ppm的所述的至少一种水消毒剂。

48. 权利要求47所述的组合物,其中所述的表面栖息昆虫为库蚊属的物种、伊蚊属的物种、按蚊属的物种或咬蚊属的物种。

49. 权利要求47或权利要求48所述的组合物,其中所述的消毒剂作为杀卵剂。

50. 权利要求24所述的组合物,其中向所述的水生系统中1次、2次或多次给予所述的组合物。

51. 权利要求43所述的组合物,其中每天3次、每天2次、每天1次、每周1次、每2周1次、每3周1次、每月1次或者以更长的时间间隔给予所述的组合物。

52. 权利要求44所述的组合物,其中在1天、2天、3天、4天、5天或更长的时间内,每天1次或每天2次给予所述的组合物。

控制水表面栖息害虫的方法

技术领域

[0001] 本发明为水消毒领域。

现有技术

[0002] 如下列举所认为的、与本公开的主题的背景有关的参考文献：

[0003] -Berg,K.A.,Lyra,C,Sivonen,K.,Paulin,L.,Suomalainen,S.,Tuomi,P.,and Rapala,J.(2008)High diversity of cultivable heterotrophic bacteria in association with cyanobacterial water blooms.ISME J 3:314-325.

[0004] -Broza,M.and Halpern,M.(2001)Chironomid egg masses and *Vibrio cholerae*.Nature 412:40.

[0005] -Deng L.and Hayes P.K.(2008)Evidence for cyanophages active against bloom-forming fresh water cyanobacteria.Fresh Water Biology 53:1240-1252.

[0006] -Di Domenico,D.,Ruggeri,L.,and Trentini,M.(2006)The use of sodium hypochlorite as ovicide against *Aedes albopictus*.Journal of the American Mosquito Control Association 22:346-348.

[0007] -Drabkova,M.,Marsalek,B.,and Admiraal,W.(2007)Photodynamic therapy against cyanobacteria.Environ Toxicol 22:112-115.

[0008] -Eiler,A.and Bertilsson,S.(2004)Composition of freshwater bacterial communities associated with cyanobacterial blooms in four Swedish lakes.Environmental Microbiology 6:1228-1243.

[0009] -FalconerJ.R.,Beresford,A.M.,and Runnegar,M.T.(1983)Evidence of liver damage by toxin from a bloom of the blue-green alga,*Microcystis aeruginosa*.The Medical Journal of Australia 1:511.

[0010] -Gardes,A.,Iversen,M.H.,Grossart,H.P.,Passow,U.,and Ullrich,M.S.(2010)Diatom-associated bacteria are required for aggregation of *Thalassiosira weissflogii*.ISME J

[0011] -Hatchett,S.P.(1946)Chlorine as a possible ovicide for *Aedes aegypti* eggs.Public Health Reports(1896-1970)61:683-685.

[0012] -Hullebusch,E.V.,Deluchat,V.,Chazal,P.M.,and Baudu,M.(2002)Environmental impact of two successive chemical treatments in a small shallow eutrophied lake:Part II.Case of copper sulfate.Environmental Pollution 120: 627-634.

[0013] -Iredale,R.S.,McDonald,A-T.,and Adams,D.G.(2012)A series of experiments aimed at clarifying the mode of action of barley straw in cyanobacterial growth control.Water Research 46:6095-6103.

[0014] -Jacups,S.P.,Ball,T.S.,Paton,C.J.,Johnson,P.H.,and Ritchie,S.A.(2013)

Operational use of household bleach to "crash and release" *Aedes aegypti* prior to *Wolbachia*-infected mosquito release. *Journal of Medical Entomology* 50:344-351.

[0015] -Jones, B.-E., Grant, W.D., Duckworth, A.W., and Owens, G.G. (1998) Microbial diversity of soda lakes. *Extremophiles* 2:191-200.

[0016] -Kaplan, A., Harel, M., Kaplan-Levy, R.N., Hadas, O., Sukenik, A., and Dittmann, E. (2012) The languages spoken in the water body (or the biological role of cyanobacterial toxins). *Frontiers in Microbiology* 3.

[0017] -Kolmakov, V.I. (2006) Methods for prevention of mass development of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* Kutz emend. Elenk. in aquatic systems. *Microbiology* 75:115-118.

[0018] Matthijs H.C.P., Visser P.M., Reeze B., Meeuse J., Slot P.C., Wijn G., Talens R., Huisman J. (2012) Selective suppression of harmful cyanobacteria in an entire lake with hydrogen peroxide. *Water Research* 46:1460-1472.

[0019] -Sigeo, D. (2005) Biodiversity and Dynamic Interactions of Microorganisms in the Aquatic Environment. In *Freshwater Microbiology*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, pp. 328-338.

[0020] -Swaen, G.M., van Vliet, C., Slangen J.J., and Sturmans, F. (1992) Cancer mortality among licensed herbicide applicators. *Scandinavian journal of work, environment & health* 18:201-204.

[0021] -Xiao, X., Huang, H., Ge, Z., Rounge, T.B., Shi, J., Xu, X. et al. (2014) A pair of chiral flavonolignans as novel anti-cyanobacterial allelochemicals derived from barley straw (*Hordeum vulgare*): characterization and comparison of their anti-cyanobacterial activities. *Environmental Microbiology* 16:1238-1251.

[0022] 上述参考文献的知识无意于是指它们以任何方式与本发明公开的主题的专利性有关。

背景技术

[0023]

[0024] 光合作用的微生物有机体在水域(例如池塘、湖泊、废水蓄水池和海洋)中往往形成季节性水华。这些水华定义为细胞数量的大量增加,其可以达到多达 10^6 - 10^7 个细胞/ml,并且超过 $5\mu\text{g/l}$ 叶绿素-a。这种现象是肉眼明显的,此时水变成深绿色、红色或褐色。尽管水华主要由能够通过光合作用转化光能的微生物有机体组成,但是其还可以与支持整个群落的许多其他的微生物有机体共存(Gardes et al., 2010)。在一些情况(由于生物和非生物的条件)下,一些物种(即,蓝绿藻,公知为蓝细菌)利用气泡将自身定位于水的表面上,从而形成生物膜(还可以描述为浮渣或丛)。蓝细菌是一类多样的氧的光合作用原核生物,其具有多种生理学和广泛的生态学耐受性,这有助于它们成功地竞争过广谱的环境。在40多年中,大量的这些有机体在湖泊、蓄水池、河流以及半咸水环境中发生全球性的增加。它们的水华产生了发霉的气味,并且更严重地,它们产生了毒素。由于蓝细菌有害水华(CHAB)反映

了超营养作用的问题以及分泌了庞大的代谢物(其中一些对真核生物最具毒性),所以它们表明了税务局、环境和卫生机构的警惕情况(Kaplan et al.,2012)。

[0025] 目前使用多种手段来处理水华,例如使用硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)和硫酸铜(Hullebusch et al.2002)、过氧化物(Drabkova et al.,2007)或除草剂(即,敌草隆、西玛津、阿特拉津)依次处理。但是,这些处理关乎严重的环境结果(Falconer et al.,1983;Kolmakov,2006;Swaen et al.,1992),并且还是昂贵的(使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行处理估计为US\$ 750,000至US\$1,000,000/sq km)。

[0026] 因此,可利用的处理大部分用于人工小池塘、水池和小的浅湖中,其中过度使用而产生的生态学方法是不重要的。由于这些处理的毒性和生态学影响、它们相对高的成本以及为了它们均匀地分散而需要极大的投入,所以它们不足以用于大的水域,也不适用于重复使用。

[0027] 用于防止CHAB的另一种手段是向水生生态系统中倾倒大麦或大米的蒿秆,但是作用不如一(Iredale et al.,2012)。对它们活性化合物(黄酮木脂素salcolin A和B)的最近的发现(Xiao et al.,2014)证明它们的溶解效率高于铜绿微囊藻(*Microcystis aeruginosa*)。但是,这些活性化合物不是市售可得的,而且获得了所需的环境和调节清除率。

[0028] 蓝绿藻噬菌体(专门攻击蓝细菌的溶解病毒)被假设性地提出,但是从而实践确认或使用(Deng and Hayess,2008)。

[0029] Matthijs等人(2012)使用了分散装置,并使用 $-60\mu\text{M}$ 液态 H_2O_2 处理整个水体为0.12sq km的浅湖。由于所述的装置的高成本、耗时以及由于使用液态过氧化氢的风险,所以所述的过程是昂贵的。此外,在处理后的2天,记录了水中的化学品。此外,在大规模的区域中以及在高频率下频繁地暴露于 H_2O_2 可以诱导蓝细菌对长期运行的化合物产生抗性。

[0030] 摇蚊(双翅目;摇蚊科;摇蚊属)是全世界淡水中最富有的昆虫物种。它们经历了4个生命期的完全变态;3个生命期是水生的(卵、幼虫、蛹),最后一个为陆生的成虫期。雌性生出大量的卵群(400-1000个卵),并嵌入在水域边缘上的厚厚的胶状基质中。

[0031] 摇蚊(还称为非咬蚊)导致严重的生态学和经济损害。由城市区域附近或城市区域中的水生栖息地出现的大群的摇蚊成虫会影响旅游业和房地产价值,并且与人类过敏反应有关。关于幼虫,它们会堵塞水管并且可以达到家庭用户的供水系统中(“红蠕虫”)。此外,据报道,摇蚊的胶状的卵群作为霍乱弧菌(*Vibrio cholera*)的天然储藏库(Broza and Halpern(2001))。目前,防止霍乱的努力依赖于卫生保健措施的组合。用于对抗摇蚊幼虫的杀虫剂具有有限的成功,这是因为在长期使用中,发现它会调节并产生抗性。此外,杀虫剂具有广泛的特异性并且可以危害环境,包括人类。

[0032] 发明概述

[0033] 本发明基于以下惊人的发现:多种漂白剂的漂浮配制物有效用于减少处理水中的蓝细菌群体。此外,所述的配制物作为海洋昆虫的杀卵剂显示出效力,从而急剧地减少了由卵孵化出的健康幼虫的数量。

[0034] 因此,本发明在其第一个方面中提供了用于控制水生系统中的表面栖息害虫的方法,该方法包括:

[0035] a.获得组合物,其包含至少一种水消毒剂,和至少一种浮选剂,其中所述的水消毒

剂为释放活性试剂的化合物;以及

[0036] b.在使得水生系统中的所述的害虫的生长减少、抑制或消除的条件下,使用所述的组合物处理所述的水生系统。

[0037] 在一个实施方案中,所述的至少一种水消毒剂为氧化水消毒剂。

[0038] 在一个实施方案中,所述的至少一种水消毒剂选自释放氯的试剂、释放溴的试剂、过氧化物基化合物、铜盐、铝盐和它们的组合。

[0039] 在特定的实施方案中,所述的水消毒剂为次氯酸钙($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)或二氯异氰尿酸钠(NaDCC)。

[0040] 在一个实施方案中,所述的浮选剂选自纤维素衍生物、地面植物生物质、饱和烃、树脂材料、泡沫和天然或合成乳胶。

[0041] 在特定的实施方案中,所述的浮选剂为木屑。

[0042] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为石蜡。

[0043] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为松香。

[0044] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。

[0045] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为硅树脂泡沫。

[0046] 在某些实施方案中,至少一种水消毒剂的量为组合物的大约10重量/重量%(w/w)、大约20w/w%、大约30w/w%、大约40w/w%、大约50w/w%、或者更高。

[0047] 在某些实施方案中,所述的组合物为颗粒、粒子、碎片、粉末、小球、药丸、溶液或它们的组合形式。

[0048] 在一个实施方案中,所述的害虫生长选自蓝细菌生长、藻类生长、微生物生长、浮游生物生长和水表面栖息昆虫。

[0049] 在一个实施方案中,所述的处理步骤是根据水生系统中有害水华的检测情况的。

[0050] 在一个特定的实施方案中,所述的处理是在水华发生开始时实施的。

[0051] 在另一个实施方案中,所述的处理步骤是在检测所述的害虫生长时实施的。

[0052] 在特定的实施方案中,所述的害虫为蓝细菌,并且所述的水消毒剂以活性试剂的浓度为大约0.005g/m至大约50g/m、或者大约0.5ppm至大约50ppm而给予的。

[0053] 在一个实施方案中,所述的处理得到在每次处理后的0.5小时、1小时、2小时、3小时、24小时或更长时间在水中测量的痕量的活性化合物。

[0054] 在特定的实施方案中,所述的痕量的活性化合物不超过3ppm,其是在每次处理后的24小时或更长时间测量的。

[0055] 在另一个实施方案中,所述的害虫为水表面栖息昆虫,并且所述的消毒剂以大约50ppm至大约1000ppm的浓度给予。

[0056] 在特定的实施方案中,所述的表面栖息昆虫为库蚊属的物种、伊蚊属的物种、按蚊属的物种、或者摇蚊科的物种。

[0057] 在某些实施方案中,所述的消毒剂作为杀卵剂。

[0058] 在一个实施方案中,所述的处理步骤包括单一、双重或多重给予水消毒剂。

[0059] 在某些实施方案中,所述的处理步骤每天3次、每天2次、每天1次、每周1次、每2周1次、每3周1次、每月1次或者以更长的间隔实施。

[0060] 在特定的实施方案中,所述的处理步骤在1天、2天、3天、4天、5天或更长的时期内

每天1次或每天2次实施。

[0061] 在一个实施方案中,所述的双重或多重给予为使用相同的或不同的消毒剂。

[0062] 在某些实施方案中,所述的处理是通过人工或机械除尘机或者通过例如由船或飞机散布液体溶液而实施的。

[0063] 在另一个方面中,本发明提供了用于控制水生系统中表明栖息害虫的组合物,该组合物包含至少一种水消毒剂以及至少一种浮选剂,其中所述的水消毒剂为释放活性试剂的化合物。

[0064] 在一个实施方案中,所述的至少一种水消毒剂为氧化水消毒剂。

[0065] 在一个实施方案中,所述的至少一种水消毒剂选自释放氯的试剂、释放溴的试剂、过氧化物基化合物、铜盐、铝盐和它们的组合。

[0066] 在特定的实施方案中,所述的水消毒剂为次氯酸钙或NaDCC。

[0067] 在一个实施方案中,所述的浮选剂选自纤维素衍生物、地面植物生物质、饱和烃、树脂材料、泡沫和天然或合成乳胶。

[0068] 在特定的实施方案中,所述的浮选剂为木屑。

[0069] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为石蜡。

[0070] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为松香。

[0071] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。

[0072] 在另一个特定的实施方案中,所述的浮选剂为硅树脂泡沫。

[0073] 在某些实施方案中,至少一种水消毒剂的量为全部组合物的大约10w/w%、大约20w/w%、大约30w/w%、大约40w/w%、大约50w/w%、或者更高。

[0074] 在某些实施方案中,所述的组合物为颗粒、粒子、碎片、粉末、小球、药丸或溶液。

[0075] 在一个实施方案中,所述的害虫生长选自蓝细菌生长、藻类生长、微生物生长、浮游生物生长和水表面栖息昆虫。

[0076] 在一个实施方案中,所述的组合物是根据水生系统中有害水华的检测而给予的。

[0077] 在特定的实施方案中,所述的组合物是在水华发生开始时实施的。

[0078] 在另一个实施方案中,所述的处理是在检测所述的害虫生长时实施的。

[0079] 在特定的实施方案中,所述的害虫为蓝细菌,并且所述的至少一种水消毒剂以活性试剂的浓度为大约0.005g/m至大约50g/m、或者大约0.5ppm至大约50ppm而给予的。

[0080] 在一个实施方案中,向水生系统中给予所述的组合物得到在每次处理后的0.5小时、1小时、2小时、3小时或更长时间在水中测量的痕量的活性化合物。

[0081] 在特定的实施方案中,所述的痕量的活性化合物不超过3ppm,其是在每次处理后的24小时或更长时间测量的。

[0082] 在另一个实施方案中,所述的害虫为水表面栖息昆虫,并且所述的至少一种消毒剂以大约50ppm至大约1000ppm的浓度给予。

[0083] 在特定的实施方案中,所述的表面栖息昆虫为库蚊属的物种、按蚊属的物种或者摇蚊科的物种。

[0084] 在某些实施方案中,所述的消毒剂作为杀卵剂。

[0085] 在一个实施方案中,向所述的水生系统中1次、2次或多次给予所述的组合物。

[0086] 在某些实施方案中,每天3次、每天2次、每天1次、每周1次、每2周1次、每3周1次、每

月1次或者以更长的间隔给予所述的组合物。

[0087] 在特定的实施方案中,在1天、2天、3天、4天、5天或更长的时期内每天1次或每天2次给予所述的组合物。

[0088] 附图简述

[0089] 为了更好地理解本发明所公开的主题以及示例实践中其实施的方式,现在仅通过非限定性实例,参照附图来描述多个实施方案,其中:

[0090] 图1示出了充满CHAB的玻璃缸的照片,(A)处理前;(B)在使用次氯酸钙的漂浮配制物过夜处理后。

[0091] 图2示出了充满CHAB并使用各种浓度的次氯酸钙处理后的玻璃缸的照片,(A)未处理;(B)0.5g/sq m $\text{Ca}(\text{OCl})_2$;(C)1.0g/sq m;(D)5.0g/sq m。

[0092] 图3A为水表面上叶绿素a的浓度(μl)作为时间(天)的函数的图。

[0093] 图3B为在50cm深处叶绿素a的浓度(μl)作为时间(天)的函数的图。

[0094] 图3C为pH测量作为时间(天)的函数的图。

[0095] 图3D为水表面上溶解氧的浓度($\text{mg O}_2/\text{l}$)作为时间(天)的函数的图。

[0096] 图4示出示例性围隔的照片,(A)未处理;(B)使用3个胶囊处理;(C)使用6个胶囊处理;以及(D)使用9个胶囊处理。

[0097] 图5为示出在2个时间点(在12:00和在15:00)时,在使用3、6或9个胶囊处理的或者未处理的(0)的围隔中,蓝细菌细胞/ml的浓度的图。

[0098] 图6示出了围隔的水表面的照片,(A)未处理;(6)使用6个胶囊处理。

[0099] 图7示出了装有水的小瓶的照片,其中所述的水是在使用2个剂量的胶囊处理后由围隔的表面上取得的。左侧的小瓶-未处理;由左至右的依次的小瓶分别为3个、6个和9个胶囊。

[0100] 实施方案的详细描述

[0101] 本发明涉及浮选组合物,其包含适用于控制水表面栖息害虫的漂白化合物(或氧化剂)。

[0102] 具体而言,本发明涉及漂浮的可分散的配制物,其适用于控制害虫栖息的水表面的次氯酸钙、二氯异氰尿酸钠(NaDCC)或过碳酸钠(或者在接触时发挥作用的其他杀藻剂),其中所述的害虫栖息的水表面主要包括蓝细菌有害水华(CHAB)和表面栖息昆虫;本发明还涉及制备所述的配制物的方法。

[0103] 本发明部分基于以下惊人的发现:在比饮用水所允许的氯的水平低很多的“总CI浓度”(在水体内的总的CI浓度)下,次氯酸钙或 NaDCC 的浮选配制物证明了对抗大量蓝细菌丛的优异的效力。

[0104] 几十年来,次氯酸盐和其他的氧化剂在饮水供应系统中用作纯化试剂。类似地,通常使用高浓度的次氯酸盐对诸如游泳池和娱乐水池之类的小的水域进行系统性的处理而针对藻类和细菌对所述的水域进行纯化。由于这种解决方法的高成本(与所需的大量的化合物有关)、漂白对整个生态系统的动物群和植物群的非特异性致死作用,所以该方法明显不适用于诸如湖泊或开放的水沼之类的大的流域。

[0105] 本发明是基于以下认识:使用在接触时发挥作用的消毒剂的不利作用可以通过降低水体中化合物的实际浓度来补救。这可以通过由可分散的漂浮配制物缓慢地释放所述

的化合物来保持水体中消毒剂的梯度(例如次氯酸盐或过氧化氢)而实现。消毒剂的浓度梯度是通过使所述的化合物在水中扩散、以及可任选地还通过使其与水中的有机材料(包括浮游植物)快速地相互作用而产生。水表面是大量蓝细菌形成丛的地方,因此,在水表面上施加本发明的浮选组合物可以阻碍潜在的毒性水华的爆发。

[0106] 新的处理观点来源于以下意外的发现:相对少量的氧化化合物引发击败浮选生物、特别是蓝细菌群体的反应。这种作用可以通过使用氧化化合物的浮选配制物而实现。当在某些频率下重复时(根据初始蓝细菌的含量和组成,以及水中有机材料的总负荷),蓝细菌的细胞数量开始减少,最终导致HAB群体的崩溃,并且可任选地通过与无害的有机体竞争而定植于水体中。这种方法可以在较低的投入需要量下进行简单的处理来分散氧化剂,并且可以促进经济地利用大量的分散方法(例如船和作物喷粉的飞机)。此外,由于低剂量的氧化剂以及由于处理的水中的大量的有机负荷,所以该水中,总的可利用的氧化剂浓度明显低于处理的饮水中管理者所允许的浓度(1-3ppm可利用的氯),从而提供环境不利作用最小的安全且简单的处理。

[0107] 不希望被理论所束缚,水体中的次氯酸盐与表面上的丰富的有机物相互作用,因此不会在水体中累积。每个分子的氯都会与水生系统中存在的有机物相互作用,因此可利用的或总的氯的浓度在极短的时间后都几乎是不可检测的。

[0108] 与目前使用硫酸铝的处理相比,本发明的方法提供了简单且廉价的解决方法。本发明提供的解决方法比目前的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的处理便宜大约15-20倍,明显更有效,以及对环境的毒性明显更低。

[0109] 所述的处理的结果是藻类和蓝细菌的数量可以显著地减少。结果,可以避免或显著减少毒素的释放(其通常与季节结束时蓝细菌细胞的溶解有关),因此避免了CHAB对水品质的有害作用,同时避免了对水栖有机体的普遍的危害。

[0110] 因此,本发明提供了用于控制水生系统中表面栖息害虫的方法,该方法包括:

[0111] (a)获得组合物,其包含至少一种水消毒剂以及至少一种浮选剂,其中所述的水消毒剂为释放活性试剂的化合物;以及

[0112] (b)在使得水生系统中所述的害虫减少、抑制或消除的条件下使用所述的组合物处理所述的水生系统。

[0113] 如本文所用,术语“控制表面栖息害虫”是指减少、抑制、防止所述的害虫在水生系统中的累积,或者消除所述的害虫在水生系统中的生长。

[0114] 如本文所用,术语“害虫”涵盖了栖息在水表面的微生物有机体和有机体,包括但不限于藻类(例如蓝细菌的有害水华(CHAB)),引起以下现象的有机体(例如赤潮(由沟鞭藻类引起)或海水的泡沫),细菌,浮游生物,浮游植物水表面栖息昆虫(即,咬蚊的成虫、卵或幼虫,摇蚊科(足摇蚊亚科)或蚊科,例如致乏库蚊(*Culex quinquefasciatus*)或*Anopheles stevensi*)。因此,水表面栖息昆虫的非限定性实例包括库蚊属的物种、伊蚊属的物种、按蚊属的物种、或者摇蚊科的物种。

[0115] 在特定的实施方案中,所述的害虫为蓝细菌以及蓝细菌的有害水华(CHAB)。

[0116] 如本文所用,术语“水华”是指水生系统中的藻类(通常为微型)群体的快速增加或累积。水华可以在淡水以及海洋环境中发生,并且还称为浮渣或浮选的藻丛。术语“有害水华”(HAB)是指通过产生毒素、对其他有机体的机械损害或者通过其他的手段对其他有机体

产生不利影响的藻(或蓝细菌的)华。该术语涵盖了任何大型或微型的光合作用的有机体,包括绿藻和蓝细菌(例如但不限于微胞藻属,鱼腥藻属,Planktothria,念珠藻属,节球藻属,颤藻属的物种,Cylindrospermum,浮丝藻属的物种,丝囊藻属的物种,鞘丝藻属以及以下物种,例如水华鱼腥藻(*Anabaena flos-aquae*)和*A.planktonica*),以及海洋沟鞭藻类(其与有害海洋水华中的赤潮有关)。

[0117] 本发明的组合物(在特定的实施方案中,为包含次氯酸盐或过氧化氢的组合物)不仅影响水华,而且还影响共生的细菌物种(与CHAB有关)。已知不同的细菌物种对CHAB的存在具有重要的作用(Eiler and Bertilsson,2004;Jones et al.,1998;Sigee,2005)。其中的一些细菌物种对人类和动物会独立地产生不利的健康作用(Berg et al.,2008)。

[0118] 此外,本发明的组合物(特别是包含次氯酸盐或过氧化氢的组合物)对昆虫还具有间接的有害作用。具体而言,栖息在水-表面界面上的昆虫,至少部分它们的生命循环例如为但不限于Chironomids,Anopheles和其他。

[0119] 在某些方面中,本发明的方法的对象在于昆虫的非运动的卵。250-500ppm的浓缩的次氯酸盐使得95%的卵群体不能孵化。其他的卵过早地孵化,并且大部分孵化的幼虫不能成熟成成虫。

[0120] 不希望被理论所束缚,消除环境中的卵群不仅影响摇蚊群体,而且还可以减弱霍乱在水中扩散的能力或者被消耗并由此传播给人类的能力。

[0121] 如本文所用,术语“水生系统”涵盖天然或人工系统,例如湖泊、河流、人造喷泉、池塘(例如鱼塘)、运河、水族馆、水产养殖系统、保水或运输系统、蓄水池、开放的饮水系统、半咸水环境、废水和海洋。

[0122] 如本文所用,术语“水消毒剂”是指能够除去、灭活或杀灭水中微生物有机体的化合物。

[0123] 在优选的实施方案中,水消毒剂为释放活性试剂的化合物。在另一个实施方案中,水消毒剂为氧化水消毒剂。

[0124] 根据本发明的水消毒剂的非限定性实例包括:氯基化合物(还称为“释放氯的试剂”)(例如次氯酸盐(OCT),次氯酸钙,次氯酸钠,二氯异氰尿酸钠(NaDCC,脱水的一水合物或无水的),二氯-二苯基-三氯乙烷(DDT)),硫酸铜,溴基化合物(还称为“释放溴的试剂”),碘(I),载碘化合物,高锰酸钾(KMnO₄),以及产生过氧化物的化合物(例如过氧化氢,过碳酸钠,过氧化钙,固化的过氧化氢-PVP复合物,过碳酸钠(四水合物或一水合物),过乙酸)。优选地,水消毒剂为与水发生反应并且与水中的有机材料发生反应从而产生无毒产物的氧化剂,其中所述的产物不累积或者改变水生环境。

[0125] 例如包含合适的反应性氯或溴的氧化剂包括杂环N-溴和N-氯酰亚胺,例如三氯异氰尿酸,三溴异氰尿酸,二溴异氰尿酸,二氯异氰尿酸,以及它们与水溶性阳离子(例如钾和钠)形成的盐(例如二氯异氰尿酸钠(NaDCC)脱水物或无水NaDCC)。其他的试剂包括氯胺T(N-氯-4-甲基苯磺酰胺的钠盐),二氯胺T(N,N-二氯-4-甲基苯磺酰胺),或释放氯的季铵化合物(例如杀藻胺,苄索氯铵和氯化十六烷吡啶)。乙内酰脲化合物(例如1,3-二氯-5,5-二甲基-乙内酰脲)也是合适的。水溶性无水无机盐的干燥颗粒同样适用于本发明中,例如次氯酸和次溴酸的锂、钠或钙盐,以及氯化磷酸三钠。

[0126] 例如合适的过氧化物基化合物包括有机过氧酸。用于本发明的过氧酸为固体,并

且优选为基本不溶于水的化合物。在一个实施方案中,用于本发明的典型的单过氧酸包括烷基过氧酸和芳基过氧酸,例如过氧苯酸和环被取代的过氧苯酸,例如过氧- α -萘甲酸,或者脂肪族和取代的脂肪族单过氧酸,例如过氧月桂酸和过氧硬脂酸。

[0127] 生成过氧的无机化合物作为本发明的颗粒的核心也是合适的。这些材料的实例为过硫酸氢盐、硫酸铜、过硼酸盐一水合物、过硼酸盐四水合物和过碳酸盐。

[0128] 在另一个实施方案中,水消毒剂为醛(例如甲醛或戊二醛)及其固化的化合物。

[0129] 在一个实施方案中,本发明的组合物包含上文所列的化合物的混合物,例如但不限于硫酸铜和任何次氯酸盐化合物。优选地,此类混合物可以产生协同作用。

[0130] 在一个实施方案中,本发明的方法包括依次给予本发明的组合物,其中在每次给予中,使用不同的水消毒剂。

[0131] 此外,术语“水消毒剂”还涵盖漂白试剂或化合物。

[0132] 由释放活性试剂的化合物所释放的活性试剂的非限定性实例为氯(Cl_2),二氧化氯(ClO_2),臭氧(O_3),卤素(例如溴(Br_2)),氯化溴(BrCl),金属(例如铜(Cu^{2+}),银(Ag^+)),明矾,酚,醇,肥皂和洗涤剂。

[0133] 在特定的实施方案中,水消毒剂为适用于水消毒的任何化合物,其会产生次氯酸或过氧化氢作为活性化合物。

[0134] 在特定的实施方案中,所述的水消毒剂为次氯酸钙、二氯异氰尿酸钠(NaDCC)二水合物或过碳酸钠。

[0135] 如本文所用,术语“浮选剂”是指能够浮选在水表面上的化合物。浮选剂的非限定性实例包括纤维素衍生物、地面植物生物质、饱和烃、树脂材料、泡沫、胶凝剂和天然或合成的乳胶。

[0136] 在一个实施方案中,浮选剂为木屑(还称为锯末)。在特定的实施方案中,所述的组合物包含锯末和次氯酸钙粒子。例如通过将次氯酸钙粒子(例如14-50目)加入至锯末中来制备所述的组合物,使用硅酮胶部分密封所述的化合物,充分混合,然后压成所需的粒径。

[0137] 在一个实施方案中,所述的浮选剂为石蜡。在特定的实施方案中,所述的组合物包含次氯酸钙和石蜡。例如通过将次氯酸钙粉末在石蜡的熔点下以1:2w/w的比例与石蜡混合、然后挤出或冷却并制成3-4mm碎片来制备所述的组合物。

[0138] 在一个实施方案中,所述的浮选剂为松香。在特定的实施方案中,所述的组合物包含次氯酸钙和松香。例如通过将次氯酸钙粉末在松香的熔点下以1:2w/w的比例与松香混合、然后挤出或冷却并制成3-4mm碎片来制备所述的组合物。

[0139] 所述的浮选剂可以为泡沫,例如适用于抗氧化的任何泡沫形成剂,例如聚苯乙烯泡沫塑料或硅树脂泡沫。

[0140] 因此,在一个实施方案中,浮选剂为挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。在特定的实施方案中,所述的组合物包含次氯酸钙以及挤出的或膨胀的聚苯乙烯泡沫。例如通过将次氯酸钙粒子与粘性聚合物起泡前溶液混合、然后固化来制备所述的组合物。

[0141] 在另一个实施方案中,浮选剂为硅树脂泡沫。在特定的实施方案中,所述的组合物包含次氯酸钙和硅树脂泡沫。例如通过将次氯酸钙粒子与粘性聚合物起泡前融合混合、然后固化来制备所述的组合物。

[0142] 在特定的实施方案中,浮选剂为包含形成泡沫的化学品的化学品的的水性泡沫溶液,其中当

所述的化学品与气体(例如空气)混合时能够产生泡沫。

[0143] 在特定的实施方案中,本发明的组合物包含包含二氧化氯的水性泡沫。例如通过将起泡试剂(即,合适的表面活性剂)加入水中来制备包含消毒剂并能够形成泡沫的水性溶液。然后,可以将二氧化氯加入至所述的溶液中,或者通过可以使氧化剂、酸性形式的阳离子交换树脂或酸与其中溶解的金属亚氯酸盐反应而原位生成二氧化氯。可以通过与空气在泡沫发生器中混合而依次使所得的泡沫溶液起泡。

[0144] 在另一个实施方案中,浮选剂为胶凝剂,即,羟丙基甲基纤维素。在特定的实施方案中,所述的组合物包含二氯异氰尿酸钠盐脱水物(NaDCC)和羟丙基甲基纤维素。

[0145] 在某些实施方案中,所述的组合物可以进一步包含至少一种粘结剂,例如硬脂酸甘油酯。不希望被理论所束缚,加入硬脂酸甘油酯会降低小球的脆性并增加浮性。

[0146] 在某些实施方案中,所述的组合物可以进一步包含至少一种膨胀剂,流入亚氯酸钠、柠檬酸或碳酸氢钠。

[0147] 不希望被理论所束缚,碳酸氢钠和柠檬酸在暴露于水时会反应并释放二氧化碳,并由此进一步降低化合物的溶解时间。

[0148] 因此,在一个特定的实施方案中,所述的组合物包含NaDCC,羟丙基甲基纤维素,硬脂酸甘油酯,亚氯酸钠或柠檬酸以及碳酸氢钠。

[0149] 在另一个实施方案中,所述的组合物包含次氯酸钙,其被处于烃中的至少一层成膜乳胶涂敷。涂敷的颗粒的密度取决于次氯酸钙小球的孔隙率以及涂层的特征。

[0150] 所述的组合物中的至少一种水消毒剂的量可以为总组合物的大约10w/w%、或者大约20w/w%、或者大约30w/w%、或者大约40w/w%、或者大约50w/w%或更高。

[0151] 在某些实施方案中,可以通过混合、压制、硬化或涂敷而形成固体颗粒来制备所述的组合物。

[0152] 在某些实施方案中,所述的组合物为颗粒、碎片、粉末、药丸、小球或溶液形式。

[0153] 在一个实施方案中,所述的处理步骤(b)是通过将所述的组合物分散至水表面上而形成的。所述的分散可以通过将所述的组合物喷洒在水生系统上(通过形成气溶胶)而形成。

[0154] 在一个实施方案中,可任选地在常规监测系统下,在水华季节开始时开始所述的处理。

[0155] 在特定的实施方案中,在水华发生之前或者在水华发生开始时散布所述的组合物,并防止潜在的毒性水华的爆发。例如根据有机负荷量、其他浮游植物和微生物有机体群体的种类、以及有害微生物有机体的类型,所述的处理的频率可以是每天、每周或每月。

[0156] 在几天内可以重复所述的处理,然后停止,如果并且当细胞的数量升高时,重新开始所述的处理。

[0157] 可以通过水流和风来驱动水表面上的藻丛。本发明的浮选配制物与其靶物一起移动,因此仅藻类累积的区域而并非整个水表面应该被处理。

[0158] 本领域的技术人员可以根据水生系统中的局部条件来测定有效的处理方案。所述的处理可以以单一的分散或多次分散的形式提供。处理的频率可以根据局部条件来测定,并且可以为每天3次、每天2次、每天1次、每周1次、每2周1次、每3周1次、每月1次或者更长或更短的间隔。在一个实施方案中,在季节开始时,在出现蓝细菌的情况下可以实施1次所述

的处理,并且如果需要,可以重复。

[0159] 可以使用多种方法容易地测定藻类生长的减少、抑制或消除。其非限定性实例包括:目测,例如通过检查水的颜色和/或一致性;基因标记物的分析,例如来源于这些有机体的特定DNA的丰度,例如编码它们核糖体的那些;测量叶绿素-a的含量;侧微法测量蓝细菌细胞的数量;测量水性溶解氧的浓度;或者通过测量水中的pH,由此pH增加表明蓝细菌细胞的数量增加。

[0160] 在一个实施方案中,氧化剂(例如次氯酸钙或NaDCC)在水生系统的水中的总浓度明显低于饮用水中所允许的氯的水平,优选为0.003mM至0.03mM,或者0.05-50g/m水表面或更低,或者大约(0.5ppm)至大约(50ppm)的活性试剂。

[0161] 例如(参见以下实施例1和2),本发明人证明在由the Jerusalem Zoo的小池塘得到的高度污染的水的表面(其被污染达到高于 10^9 微胞藻属细胞/ml)上进行所述的应用(仅仅5g/m)足以全部消除藻丛。为了比较,就饮用水中所允许的次氯酸盐的范围而言,在表面为 $1.05 \cdot 10^6 \text{m}^2$ 且水体为 $4.12 \cdot 10^6 \text{m}^3$ 的Green lake(Seattle,USA)浅湖相比,可以使用仅5吨的 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 的漂浮配制物,相比而言,非漂浮配制物需要44吨。

[0162] 此外,向体积为大约270升的围隔中施加仅仅1.2或1.6g NaDCC便足以全部消除蓝细菌感染(如以下实施例5和6所示)。

[0163] 根据本发明的方法,分散的氧化剂的量取决于水中有机材料的量。次氯酸钙或NaDCC与有机材料在接触时发生相互作用,因此它们的有效浓度被快速降低。换言之,浮选配制物的活性化合物与水中存在的有机负荷立即相互作用,而未留下任何可检测的残余物并且不会在环境中累积。

[0164] 此外,本发明还提供了漂白化合物的缓慢释放浮选配制物。具体而言,本发明提供了浮选藻类生长抑制剂、浮选水上昆虫杀卵剂或浮选组合物(其包含减少昆虫在水上产卵的化合物)。

[0165] 不希望被理论所束缚,本发明提供了干扰蓝细菌或绿藻(浮游植物)的生态位的简单且成本有效的方法。这种干预为相同环境中竞争性的微生物有机体提供了暂时的益处,并允许它们接管并成功地与有害浮游植物竞争。换言之,本发明的方法的目的不在于完全消除水中的蓝细菌或绿藻(这为使用抗生素的通常的实际情况),而是提供用于暂时改变生态位的手段。此类方法尚未用于大的水域中。

[0166] 在另一个实施方案中,并且特别是水栖息昆虫、卵或幼虫的处理中,氧化剂(例如次氯酸钙或NaDCC)的总浓度为大约50ppm、或者100ppm、或者200ppm、或者250ppm、或者300ppm、或者400ppm、或者500ppm、或者600ppm、或者700ppm、或者800ppm、或者900ppm、或者1000ppm或更多的活性试剂。在一个实施方案中,氧化剂的总浓度为大约50ppm至大约1000ppm的活性试剂。优选地,氧化剂的总浓度为大约50ppm至大约500ppm的活性试剂。

[0167] 关于水栖息昆虫,之前未提出漂白剂作为市售的杀卵剂,可能是由于不能达到高水平的氧化剂并且在水表面上在卵的位置处保持该水平(Di Domenico等人,2006; Hatchett,1946;Jacups等人,2013)。

[0168] 如本文所用,术语“杀卵剂”是指杀灭或损害昆虫的卵、从而防止它们规律地孵化及由幼虫发育成成虫的试剂。

[0169] 如以下实施例5所证明,在自然环境下次氯酸的浓度在水中会快速消失(在与人类

种类的有机物质反应时)。虽然这些次氯酸的浓度极高效地影响了浮游植物(如实施例5所示),但是它们不会高效地影响蚊子的卵或它们的幼虫(其通过游走而逃离活性化合物)。相反,实施例7所示的系列试验证明根据水上昆虫的不同类型,需要相对高浓度的漂白剂(例如NaDCC)来破坏昆虫的卵。由于这些昆虫的卵通常被产在大的水域中,所以使用非浮选的配制物来处理它们会使得漂白剂负荷物在整个水域中被稀释,因此不能达到有效的浓度,从而影响了卵或者以其他方式使得昆虫的幼虫被过早地孵化。由此,本发明的浮选配制物提供了有效的解决方法,从而允许给予对水表面进行高效处理并由此产生所需的杀卵作用的、所需的高浓度(例如50-500ppm)的氧化剂。

[0170] 此外,几十年来研究了雌蚊产卵的过程。不希望被理论所束缚,雌蚊在将它们的卵产于水表面上之前可以检测有害的环境。因此,预计使用浮选的缓慢释放的漂白剂配制物会显著地减少这些系统中所产的卵的量。

实施例

[0171] 实施例1:测定蓝细菌对次氯酸盐的敏感性

[0172] 将4升的玻璃缸($\varnothing=65\text{ mm}$, $H=1210\text{ mm}$)充满由the Biblical Zoo of Jerusalem新鲜取样的CHAB(图1A)。浓密的藻类群体主要由微胞藻属的物种组成。使用次氯酸钙的漂浮配制物对污染的水进行过夜处理。通过将次氯酸钙颗粒放置在浮选的纸片上来制备漂浮的配制物。水逐渐润湿了纸,并且次氯酸钙颗粒逐渐溶解于玻璃缸中,从而与有机材料相互作用,并在水中形成了浓度梯度。在使用包含0.5mg次氯酸钙/sq cm的漂浮配制物过夜处理后(图1B),玻璃缸中次氯酸盐的平均浓度为0.03mM,大幅低于饮用水中所允许的水平(0.075mM)。溶解表面的藻类。由于在玻璃缸底部的次氯酸钙的浓度低,所以玻璃缸底部的真核的藻类不受影响。在试验的任何阶段均未检测到氯的气味。

[0173] 实施例2:检验多种次氯酸钙的浓度

[0174] 如上文实施例1中所示,使用多种浓度的次氯酸钙来实施试验。如图2所示,将不同浓度的 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 加入4升的玻璃缸中:(A)未处理;(B)0.05g/sq cm $\text{Ca}(\text{OCl})_2$;(C)0.1g/sq cm;(D)0.5g/sq cm。在试验2结束时,将由各罐得到的2ml转移至10ml小瓶中,并使其沉淀几分钟。图2证明多种浓度的作用。所检验的浓度的每一种都会减少藻类群体的量。

[0175] 实施例3:制备无水NaDCC和蜂蜡的浮选组合物

[0176] 将无水NaDCC(Sigma#218928)与50°C预热的蜂蜡以1:1w/w大量混合。这使得部分被蜂蜡囊封的精细的NaDCC颗粒形成,其中所述的蜂蜡能够使活性组分浮选在水的表面上。

[0177] 实施例4:制备包含NaDCC的示例性浮选配制物

[0178] 示例性的产物配制物包含以下成分:

[0179] 活性组分:二氯异腈脲酸钠NaDCC二水合物(得自Acros Chemical)—总配方的39.4w/w%

[0180] 胶凝剂:羟丙基甲基纤维素(得自DOW Chemical的Methocel 40-202PCG)—总配方的42.4w/w%

[0181] 粘结剂:硬脂酸甘油酯(得自Making Cosmetics)—总配方的10.2w/w%

[0182] 膨胀剂:NaCl(得自Sigma Aldrich)—总配方的8w/w%。备选地,柠檬酸(得自Sigma Aldrich)和碳酸氢钠(得自Chem-IMPEx INT'L Inc.)—均占总配方的4w/w%

[0183] 制备过程

[0184] 按照如下方式制备产物配制物：在分开的容器中研磨NaCl、柠檬酸、和二氯异腈脲酸钠NaDCC脱水物，从而得到粒径为大约0.2至0.7mm。备选地，NaCl被硬脂酸甘油酯和碳酸氢钠代替。这形成了在整个产物中均匀分布的颗粒。接着，将Methocel 40-202 PCG、硬脂酸甘油酯、二氯异腈脲酸钠盐的二水合物、柠檬酸和碳酸氢钠合并在大容器中，并搅拌，直至所有的组分混合良好为止。一旦混合良好，便将混合物供入直径为12mm的压丸机中。调节该压丸机，从而形成厚为大约7mm、质量为大约500mg的小球。然后，将该小球在115℃的烤箱中温育3分钟，由烤箱中取出并冷却至室温。

[0185] 溶解研究

[0186] 使用比色法，在一定的时间内测量小球由水溶性NaDCC释放游离可用的氯的能力。由所形成的千克批次随机地选择3个小球。记录每个小球的直径和质量，并将其加入至充满去离子水并使用铝箔覆盖的800ml高密度聚乙烯(HDPE)烧杯中。随机选择的小球的维度和质量报告于表1中。将NaDCC(0.1975g)加入至单独的800ml塑料烧杯中作为对照。将各溶液的0.8ml等分液吸入50ml容积的烧瓶中，并使用去离子水定容。将这些稀释的融合的10ml等分液与100μl 0.1%联邻甲苯胺在小瓶中混合，从而形成澄清的黄色溶液。将该溶液加载至试管中，并使用Shimadzu UV160U UV-Vis Spectrophotometer在436nm下分析。

[0187] 表1：随机选择的小球的维度和质量

[0188]	A	12	7	501.8
	B	12	7	505.8
	C	12	7	496.7

[0189] 在小球和对照样品加入至水中之后15分钟进行初始样品的拉伸。在大约2, 9, 11, 13, 15, 17, 24和36小时时，进行另外的拉伸。

[0190] 在暴露于水时，NaDCC分解，从而释放游离的可利用的氯，其作为藻类生长的抑制剂。联邻甲苯胺与氯发生反应，颜色发生改变，从而允许进行比色分析，从而对NaDCC的溶解绘制图表。通过构建校准曲线(与游离的可利用的氯有关，所述的氯响应于NaDCC的初始浓度)来计算各时间点时释放的NaDCC的浓度。NaDCC计算的初始浓度示于等式1中。在15分钟时取得的对照的初始等分液用于创建25-250ppm的标准品。对各标准溶液的仪器响应示于表2中。

[0191] 等式1：

[0192] 初始NaDCC的浓度=NaDCC的初始质量/去离子水的体积

[0193] $197.5\text{mg}/0.800\text{L}=246.9\text{ppm}$

[0194] 表2：NaDCC的标准曲线浓度

[0195]

浓度(ppm)	响应(AU)
0.000	0.000
24.69	0.169
98.75	0.828
123.4	1.013
148.1	1.356

246.9	2.053
-------	-------

[0196] 利用由校准曲线得到的浓度与响应之间所发现的关系来计算在一定时间内由小球释放的NaDCC的浓度,其也示于等式2中。各个随机选择的小球(标记为“A”、“B”和“C”)与对照标准品的响应报告于表3中。使用等式3,将响应转化成表3中的浓度。

[0197] 等式2:响应(AU)=0.0085x浓度(ppm)

[0198] 等式3:浓度(ppm)=响应(AU)/0.0085

[0199] 表3:在一定时间内随机选择的小球与对照标准品的响应

[0200]

时间(小时)	对照	A	B	C
0.25	2.053	0.000	0.000	0.000
2.17	1.941	0.034	0.091	0.036
9.17	2.022	0.794	0.973	0.848
11.00	1.831	1.168	1.385	1.219
13.42	2.030	1.662	1.595	1.590
15.42	1.988	1.721	1.712	1.677
17.67	1.968	1.649	1.628	1.688
24.00	1.850	1.753	1.889	1.809
36.00	2.015	1.880	1.956	1.889

[0201] 表4:在一定时间内由随机选择的小球和对照标准品所释放的NaDCC的浓度(ppm)

[0202]

时间(小时)	对照	A	B	C
0.25	241.5	0.000	0.000	0.000
2.17	228.4	4.000	10.71	4.235
9.17	237.9	93.41	114.5	99.76
11.00	215.4	137.4	162.9	143.4
13.42	238.8	195.5	187.6	187.1
15.42	233.9	202.5	201.4	197.3
17.67	231.5	194.0	191.5	198.6
24.00	217.6	206.2	222.2	212.8
36.00	237.1	221.2	230.1	222.2

[0203] 如上文所示,示例性的配制物浮选并在一定时间内缓慢释放NaDCC。

[0204] NaDCC的释放以相对的线性速率进行,直至15小时。在15小时后,释放的速率急剧减慢。到15小时为止,释放大约85%的NaDCC,到24小时为止,释放大约90%。

[0205] 实施例5:浮选配制物用于降低蓝细菌细胞密度的用途[I]

[0206] 在曝气鱼塘(S10池塘,Auburn University,Auburn,AL)中设置围隔[2.0m长聚乙烯透明管,其半径为20cm,表面积为(0.125sq m)],其中寄生有毒性蓝细菌颤藻属的物种(作为主要的物种),并且叶绿素浓度为~150µg/l,微囊藻素水平为0.2µg/l。设定3个独立的测试,并通过胶囊(小球)进行处理,其中所述的胶囊包含~200mg二氯异氰尿酸钠(NaDCC)二水合物粒子作为活性组分。如实施例4中演示的那样来制备胶囊。围隔向池塘的

底部开放,并通过强力的曝气设备使水流动,该曝气设备每天早晨工作,每次工作几个小时。实施4种不同的处理:8个胶囊(总计1.6g NaDCC脱水物)利用如下,(1)仅在第1天,单一剂量;(2)在5天内,每天早晨1个剂量;(3)在5天内,每天1个剂量,分2次给予;以及(4)未处理。在早晨处理后的3个小时对所有围隔取样。在水的表面上以及深度50cm处测量叶绿素-a的浓度。该读值被公认为浮游植物细胞密度的直接指示。此外,取得溶解氧的水平(DO)、pH(所有深度)、表面处总悬浮固体量(TSS)、传导性以及消光情况。观察到以下惊人的发现:

[0207] 1.在首次处理后的3个小时,在水的表面上观察到叶绿素-a的浓度降低50-70%,在重复处理中,经过5天的处理,叶绿素-a的浓度降低达到99.96%(图3A)。未料到的是,重复处理还影响了水体,在50cm深处观察到与0时及未处理的对照相比,该水体中叶绿素-a降低50%-99%(图3B)。

[0208] 2.蓝细菌数量的减少还会导致光合作用的产率降低:所述的系统较少地消耗CO₂会减少碳酸,并得到更高的碳酸氢盐的浓度,因此降低了pH的水平。pH由8.0降低至4.0(图3C)。

[0209] 3.此外,由于光合作用的产率的损失,还可以预计溶解氧(DO)的测量值也会降低:水中O₂的浓度极快速地降低,换言之,在1天后,O₂的浓度降低~50%,并且在5天的测量中得以持续(图3D)。

[0210] 4.尽管浮游植物明显减少,但是意外地沿着水体测量的消光情况、以及TSS或传导性未发生改变。

[0211] 不希望被理论所束缚,pH和DO读数清楚地表明在处理开始时,甚至在蓝细菌细胞开始由水中消失之前,蓝细菌的生理学便开始改变。消光系数、传导性以及总悬浮固体量(TSS)读值缺乏变化支持了这种假说。此外,这3种参数的读值在整个完整的测试中保持恒定,并且在所有3组试验中都保持一致,表明在蓝细菌消失时,其他微生物有机体群体接管了生态位。备选地,其他微生物有机体群体可以早于营养的蓝细菌细胞含量。

[0212] 对上述声明的另一个支持在于在整个测试中,氯的浓度在水体中或者在表面上都是几乎不可检测的,并且在处理后的3个小时不超过0.1-0.3ppm。在这种体积为~270升的围隔中,1.6g NaDCC二水合物在理论上应该呈现5.9ppm或~3.4ppm可利用的氯,但是在每天1次处理或每天2次处理中均为追踪到可利用的氯。换言之,所述的处理对细胞密度以及其他参数的作用不应该仅解释为所述的化合物的直接毒性作用。

[0213] 此外,如之前所述,该围隔定位于距强力曝气设备~20m远,所述的设备每天混合池塘的水,并且可以通过由上方喷射水或者通过由下方通过围隔的开放末端而推入水,从而将池塘的水与围隔中的水混合。在所有3组试验中所有独立的参数(在表面、以及-50cm处的叶绿素-a的浓度、pH以及DO,图3A-D)的相关性清楚地表明使用浮选配制物(包含低于亚浓度的次氯酸)可以使有害蓝细菌群体完全崩溃,并潜在地让位于其他竞争性的机会型微生物有机体。

[0214] 实施例6:浮选配制物用于降低蓝细菌细胞密度的用途[II]

[0215] 在另一个试验中,在曝气的浅(30-100cm深)鱼塘(G16池塘,Auburn University, Auburn, AL., USA)中设置围隔(其由40cm长的透明的聚乙烯管组成),其中严重地寄生有蓝细菌颤藻属的物种,并且初始细胞密度为~10⁶丝状体/ml。将围隔放置于水中,同时向水的表面和池塘的底部开放。实施以下处理:(1)未处理的对照;(2)使用浮选NaDCC配制物的3个

胶囊进行处理;(3)使用浮选NaDCC配制物的6个胶囊进行处理;以及(4)使用浮选NaDCC配制物的9个胶囊进行处理(参见图4,其示出了示例性的围隔)。如实施例4所述,每个胶囊均包含200mg NaDCC二水合物作为浮选配制物中的活性化合物。在第1天的19:00、在第2天的8:00am,然后在相同的一天中午进行第三和最后的处理。

[0216] 6个胶囊(总计1.2g上文所述的NaDCC二水合物)成功地除去了围隔中的全部浮渣(图5和6)。这还可以使用充满围隔的水表面的小瓶来举例说明,从而证明在整个处理中的相对浊度(图7)。水表面中细胞的数量在处理过程中会急剧降低(一个数量级)。表面上的pH由pH9.5降低至pH8,表明光合作用的活性降低。使用追踪装置(Pocket Tracer code 1740, LaMotte, USA)来实施总氯的测量,表明在处理结束时,在3个胶囊的处理中,总氯的浓度为0.3ppm氯,在6个胶囊的处理中,总氯的浓度为0.43ppm氯,以及在9个胶囊的处理中,总氯的浓度为1.22ppm(对于43升的体积而言,总氯浓度分别比力量预计浓度降低8、16和24ppm)。

[0217] 实施例7:明确了无水二氯异氰尿酸钠(NaDCC)对多种有害水生昆虫的作用

[0218] 浓度为3%的家庭漂白剂不会危害*Anopheles stevensi*,但是在中等氯浓度下,许多类型的昆虫的幼虫比未处理的对照孵化的更早。早期孵化改变了昆虫的发育,并阻止它们转化成成虫。

[0219] 以下呈现的系列试验证明对于不同类型的水生昆虫而言,需要相对高浓度的漂白剂来破坏昆虫的卵。

[0220] a.致乏库蚊(*C. quinquefasciatus*)

[0221] 蚊子卵得自Fort Collins, Colorado的the Center for Disease Control。计数卵,并将其转移至滴试板上,其中包含8ml浓度为0, 50, 500, 5000和50,000ppm的无水NaDCC溶液。在相同的滴试板中,每种处理浓度和对照(0ppm)均重复3次,并转移至设定在30°C的温箱中,在12h的光暗改变下经历25小时。在将卵转移至水中后,对照中的许多幼虫立即开始孵化并开始游泳。在开始生物测试后25小时,根据活的、孵化后死亡或者未孵化死亡来计数幼虫。如果幼虫完全由它们的卵壳中释放出来,则仅将它们计数为孵化的。通过概率值分析法,使用SAS中的PROBIT程序(Version 9.2, Cary North Carolina)来分析数据,从而生成LC95和天然应答速率。致乏库蚊的LC95为93.8ppm。在50000ppm的处理中,卵壳溶解并且不可检测,而在5000ppm的处理中,卵壳大部分溶解;幼虫仍保持形状,表明它们从未孵化。

[0222] b.*Anopheles stevensi*

[0223] *Anopheles stevensi*卵得自New York University School of Medicine的the collection of Insectary Core Facility and Parasite Culture。计数60个卵,并将其转移至滴试板上,其中包含8ml浓度为0, 0.58, 5.8, 58, 580和5800ppm的无水NaDCC溶液。在相同的滴试板中,每种处理浓度和对照均重复2次,并转移至设定在30°C的温箱中,在12h的光暗改变下经历72小时。通过概率值分析法,使用SAS中的PROBIT程序(Version 9.2, Cary North Carolina)来分析数据。在开始生物测试后72小时,根据活的、孵化后死亡或者未孵化死亡来计数幼虫。如果个体完全由它们的卵壳中释放出来,则仅将它们计数为孵化的。*Anopheles stevensi*的LC95为270ppm。

[0224] c.埃及伊蚊(*Aedes aegypti*)

[0225] 埃及伊蚊得自Fort Collins, Colorado的the Center for Disease Control。计数卵并将其转移至滴试板的处理孔或对照孔中,并放置于温箱中。在开始生物测试后72小

时,根据活的、孵化后死亡或者未孵化死亡来计数幼虫。如果幼虫完全由它们的卵壳中释放出来,则仅将它们计数为孵化的。通过概率值分析法,使用SAS中的PROBIT程序(Version 9.2,Cary North Carolina)来分析数据,从而生成LC95和天然应答速率。埃及伊蚊的LC95为470ppm。在50000ppm的处理中,卵壳溶解并且不可检测,而在5000ppm的处理中,卵壳大部分溶解;幼虫仍保持形状,表明它们从未孵化。

[0226] d. 摇蚊属

[0227] 非咬蚊的卵(摇蚊属:Tanypodinae)得自Town Park,Auburn,AL的池塘。计数卵,并将其转移至滴试板上,其中包含8ml浓度为0,50,500,5000和50,000ppm的无水NaDCC溶液。在相同的滴试板中,每种处理和对照均重复3次,并转移至设定在30°C的温箱中,在12h的光暗改变下经历一周。通过概率值分析法,使用SAS中的PROBIT程序(Version 9.2,Cary North Carolina)来分析数据。如果幼虫完全由它们的卵壳中释放出来,则仅将它们计数为孵化的。Tanypodinae的LC95为205.7ppm,并且自然死亡率估值为2.8%。

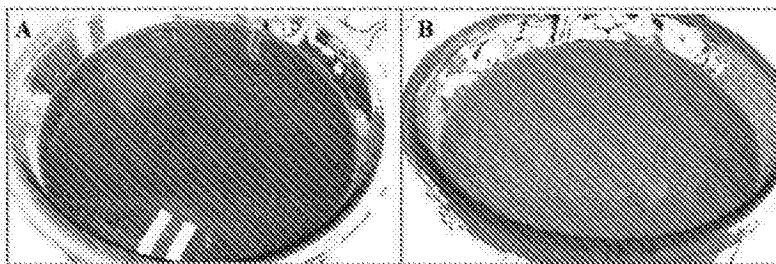


图1A

图1B

图2A

图2B

图2C

图2D

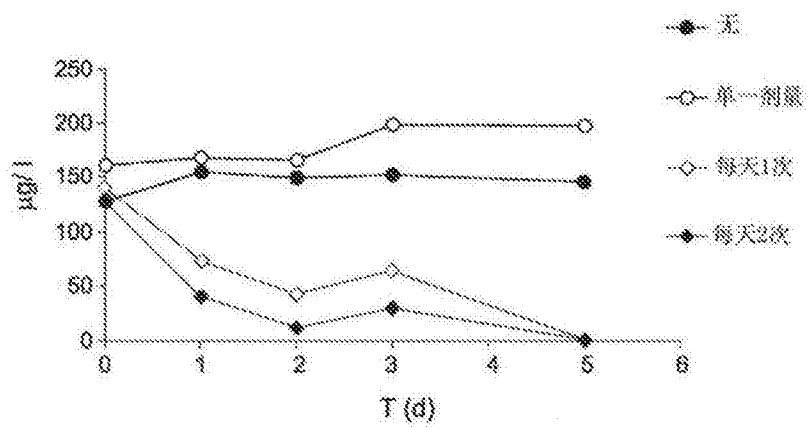
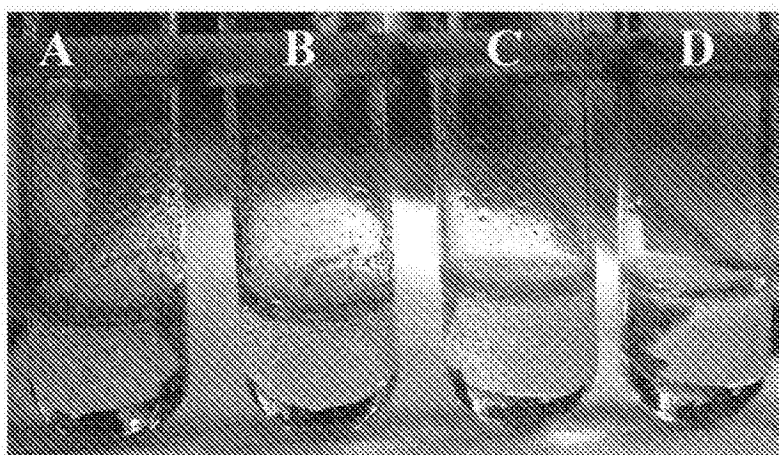


图3A

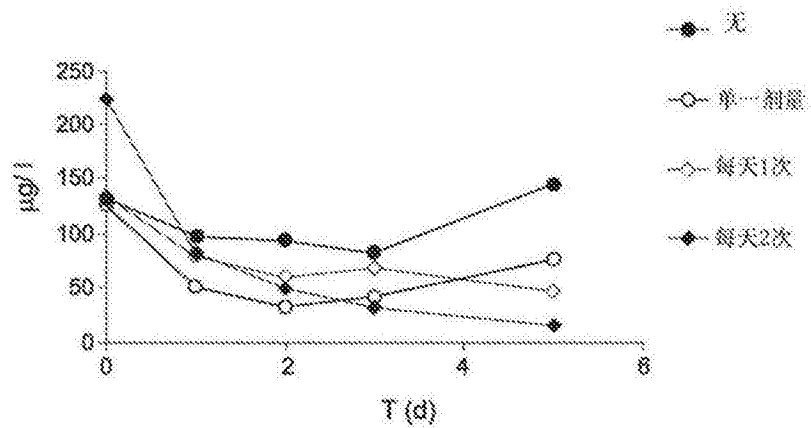


图3B

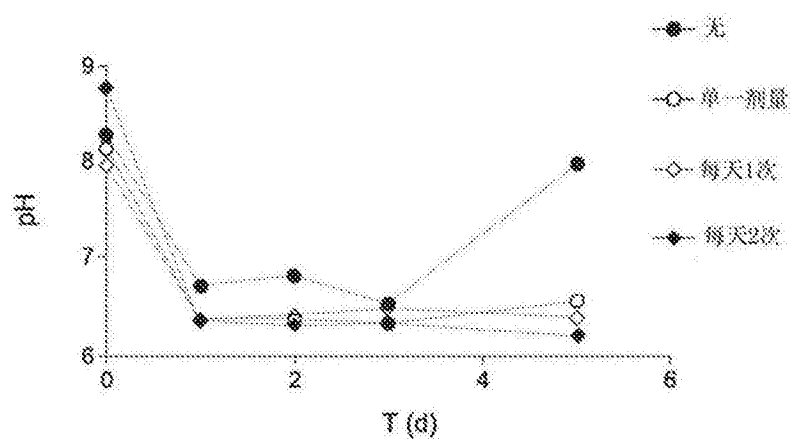


图3C

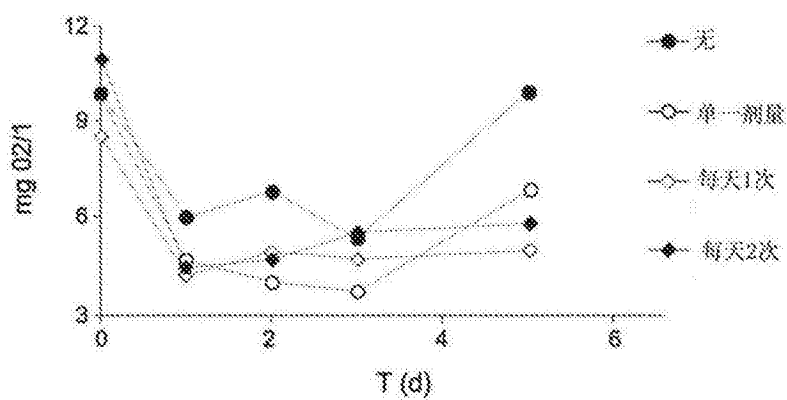


图3D

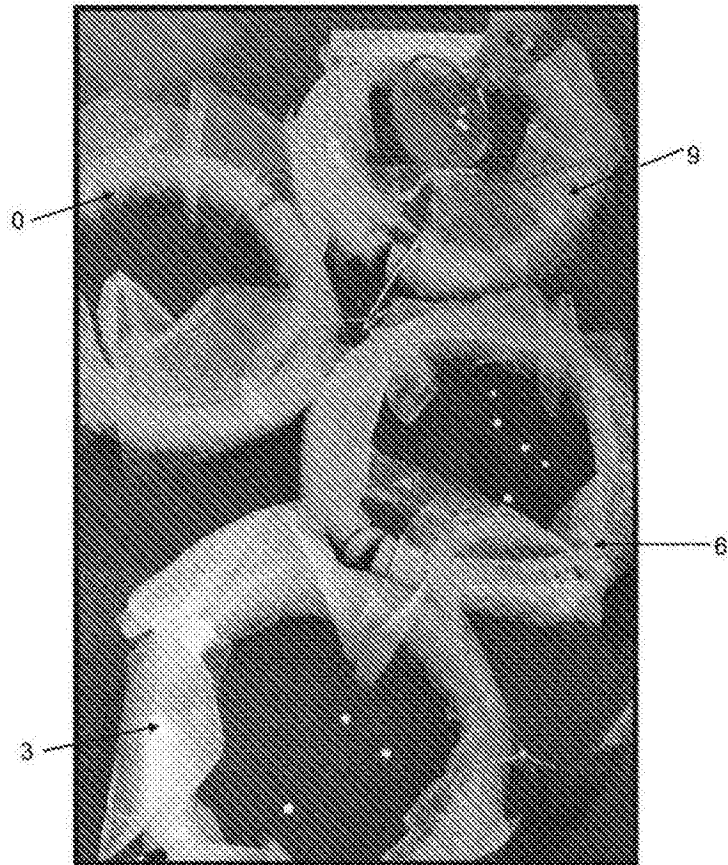


图4

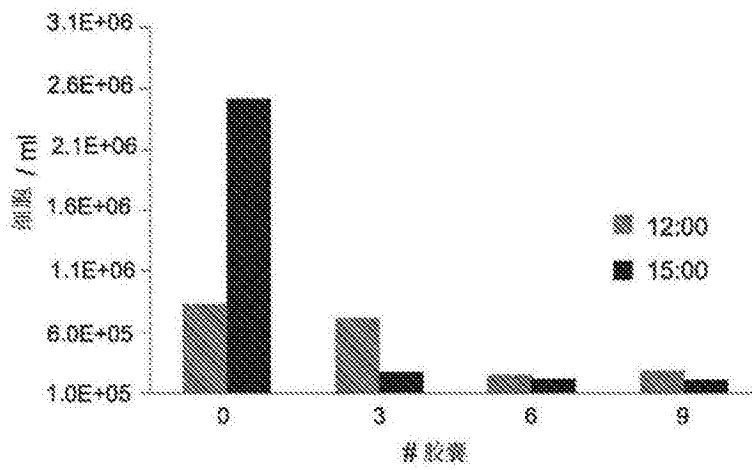


图5

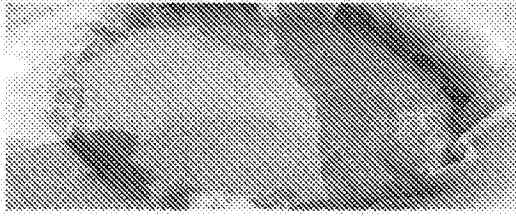


图6A

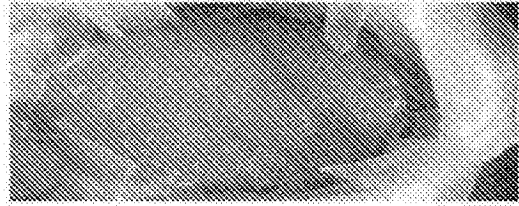


图6B

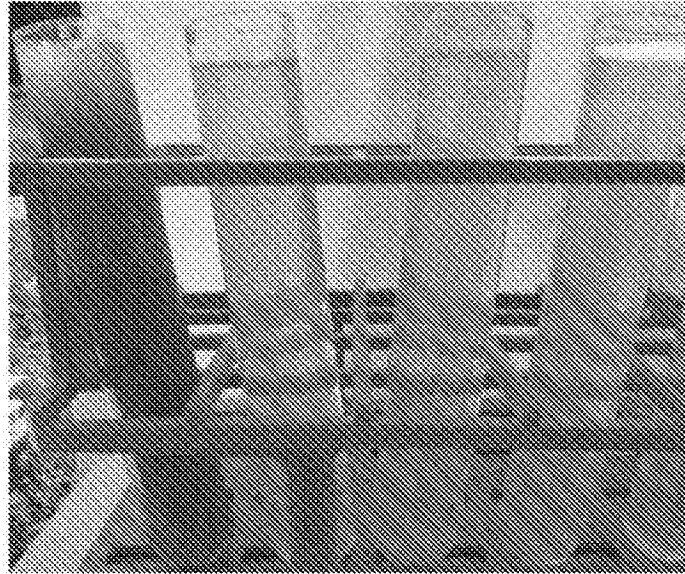


图7